I.

Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion der Alkylacetessigester.

II.

Neue Darstellungsweisen des asymmetrischen α-β-Naphtazins.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 21. 2. 1912

von

Franz Andre

aus

Würzburg.

ACAD. JURID. BIBL.

Würzburg
Buchdruckerei Franz Staudenraus
1912.

Referent: **Geh. Regierungsrat Professor Dr. E. Buchner.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung der Herren Professoren Dr. Julius Tafel und Dr. Fritz Reitzenstein in der Zeit vom Wintersemester 1909/10 bis Wintersemester 1911/12 ausgeführt.

Es ist mir eine aufrichtige Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Tafel und Herrn Professor Dr. Reitzenstein für ihre wertvollen Ratschläge und ihre unermüdliche, tatkräftige Unterstüzung, sowie für das mir in hohem Masse bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist in folgender Weise angeordnet:

I. Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion der Alkylacetessigester.

Seite

Einleitung 11

Theoretischer Teil 15

Experimenteller Teil.

Aufarbeitung des Reduktionsproduktes 34
Darstellung des Äthylacetessigesters 34
Reduktion „ „ 36
Darstellung von Methylsecundär-Butylketon 37
Darstellung von γ-Methylpentan 38
Darstellung des Isopropylacetessigesters 39
Reduktion des Isopropylacetessigesters 39
Darstellung von Isobutylacetessigester 40
Reduktion des nicht gereinigten Esters 41
Reduktion des gereinigten Esters 42
Gewinnung von sekundärem Butylalkohol aus Methyläthylketon . 43
Umwandlung in's Jodid 44
Darstellung des sekundären Butylacetessigesters 44
Reduktion des Esters 45
Darstellung des Methylpropylacetessigesters 45
Reduktion des Methylpropylacetessigesters 46
Darstellung und Reduktion des Methylisopropylacetessigesters . . 47

II. Neue Darstellungsweisen des asymmetrischen α-β-Naphtazins.

Übersicht über die dargestellten und näher beschriebenen Verbindungen 50

Theoretischer Teil 53

Experimenteller Teil

Kondensation von β-Naphtylamin mit Chlorschwefel zu as. α-β-Naphtazin 66

Seite

Kondensation von β-Naphtylamin mit Sulfurylchlorid 68
α-Naphtylamin und Sulfurylchlorid 72
Darstellung von α-Chlor-β-Acetnaphtalid aus β-Acetnaphtalid und Sulfurylchlorid 72
α-Chlor-β-Naphtylamin aus α-Chlor-β-Acetnaphtalid 73
Nitrierung des Naphtazins 74
Reduktion des Nitronaphtazins zum Naphteurhodin 75
Kondensation von β-Naphtylamin mit Magnesiumsuperoxyd . . . 75
Kondensation von β-Naphtylamin mit Baryumsuperoxyd 76
Kondensation von β-Acetnaphtalid durch Sublimation über Kalk . 77
Verhalten des as. α-β-Naphtazins gegen konzentrierte Salzsäure 78
Benzidin und Sulfurylchlorid 78
Sublimation von Benzidin mit Baryumsuperoxyd und Kalk . . . 79
Spektroskopische Untersuchungen 80

I.

Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion der Alkylacetessigester.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549801_0052

Einleitung.

Für die Elektrolyse organischer Körper bestehen zwei Möglichkeiten: entweder ist die Kohlenstoffverbindung ein Elektrolyt, — also ionisiert, — oder sie ist Nichtelektrolyt und leitet als solcher den Stom nicht.

Im ersten Fall wird der Transport der Elektrizität durch die Ionen des gelösten Stoffes besorgt, derart, dass die positiv geladenen Ionen, „Kationen", in der Richtung des Stromes, die negativ geladenen Ionen, „Anionen", in entgegengesetzter Richtung wandern. Der Übertritt der positiven Elektrizität aus der Elektrode in die Lösung ist demgemäss mit einer Abscheidung des Anions, und der Übertritt der positiven Ektrizität aus der Lösung zur Elektrode mit einer Abscheidung des Kations verbunden.[1])

Diese Art der Elektrolyse, — dass also der (gelöste) organische Körper selbst als Elektrolyt fungiert, — wird auch als Reaktion erster Klasse[2]) oder als primäre Reaktion bezeichnet.[3]) Der Effekt besteht in der Entladung und in der weiteren Reaktion der Ionen an den Elektroden.

Als typisches Beispiel für solche Reaktionen lässt sich die zuerst von Faraday[4]) angestellte, einige Jahre später (1849) unabhängig von ihm von neuem durch Kolbe[5]) aufgenommene Untersuchung über die Elektrolyse organischer Säuren heranziehen.

---

[1]) Nernst, Theoret. Chemie, V. Aufl. p. 355.
[2]) Haber, Grundriss der techn. Elektrochemie (1898) p. 508.
[3]) W. Löb, Elektrochemie org. Körper (1905) p. 9.
[4]) Pogg, Annalen, 33, 438.
[5]) Kolbe, Ann. 69, 257.

Diese Versuche — wenn auch in der Absicht vorgenommen, die lange gesuchten Radikale der Alkohole zu isolieren, deren Darstellungsunmöglichkeit später von Wurtz[1]) bewiesen wurde, — waren nicht allein der Elektrochemie, sondern auch den theoretischen Auffassungen der organischen Chemie sehr förderlich.

Kolbe[2]) unterwarf, da die freien organischen Säuren im allgemeinen nur schwach elektrolytisch dissoziiert sind, statt der freien Essigsäure eine ziemlich konzentrierte Kaliumacetatlösung der Elektrolyse. Dabei erhielt er an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure, Äthan und Spuren von Essigsäuremethylester und Äthylen.

Kolbe erklärte sich den Vorgang in der Weise, dass durch den Strom zunächst Wasser zersetzt wird und der anodische Sauerstoff sekundär die Essigsäure zu den entstehenden Produkten oxydiert, — betrachtete also den Vorgang als eine anodische Oxydation des Elektrolyten.

Bourgoin[3]) kam auf Grund eigener Versuche zu einer neuen, von der Kolbe'schen Auffassung abweichenden Vorstellung, dass nicht das Wasser, sondern das Salz selbst durch den Strom in Metall und Säurerest zerlegt wird, der wieder an der Anode in Sauerstoff und Anhydrid zerfällt:

$$2\,CH_3COOK = \underset{\text{An der Kathode}}{2\,K} + \left[\begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 . CO \end{matrix} > O + O\right]_{\text{An der Anode}}$$

Dieses intermediär gebildete Anhydrid unterliegt an der Anode einer Oxydation in folgender Weise:

$$\begin{matrix} CH_3\,CO \\ CH_3\,CO \end{matrix} > O + O = \underset{\text{Äthan}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} + 2\,CO_2$$

Erst die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation brachte in diesen elektrolytischen Prozess Licht durch eine

[1]) Wurtz, Ann. chim. et phys. **44**, 291.
[2]) Kolbe, Ann. **69**, 257 und **113**, 244.
[3]) Bull. soc. chim. **9**, 431.

Theorie von Brown und Walker.[1]) Diese führen dazu Folgendes aus:

„Der primäre Vorgang ist immer die Überführung der elektrischen Teilmolekeln oder Ionen nach den entspechenden Polen, wo sie ihre Ladung aufgeben und dadurch in den Stand kommen, mit einander oder mit benachbarten Molekeln zu reagieren. Denn für sich sind sie dann im allgemeinen nicht existenzfähig.

In einer Kaliumacetatlösung sind die Ionen K und CH_3COO; ersteres wandert nach der Kathode, letzteres nach der Anode. Nachdem die Entladung vollzogen ist, greift das Kaliumatom sogleich das Lösungswasser unter Bildung von KOH und H an. Das Acet-Ion kann aber je nach den Umständen entweder auf das Lösungswasser oder auf ein zweites Acetionmolekel einwirken. Wenn die Lösung verdünnt ist, so sind natürlich die Verhältnisse für das Zustandekommen des ersten Falles günstig und die Reaktion ist folgende:

$$CH_3COO + HOH = CH_3.COOH + OH$$

resp: $2\,CH_3.COO + H_2O = 2\,CH_3COOH + O.$

Ist aber die Lösung sehr konzentriert, so tritt zum weitaus grössten Teil letzterer Fall ein und zwar findet die Einwirkung nach zwei Richtungen statt:

$$\text{I.}\quad 2\,CH_3COO = \begin{vmatrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{vmatrix} + 2\,CO_2$$

$$\text{II.}\quad 2\,CH_3COO = CH_3.COO\,CH_3 + CO_2.$$

Die sekundären Produkte sind also hier Kohlensäure, Äthan und Methylacetat.“

Anders als hier bei den primären Reaktionen verlaufen die Prozesse bei den Nichtelektrolyten, den Reaktionen zweiter Klasse oder sekundären Reaktionen, bei denen zur Durchführung der Elektrolyse der Zusatz eines ionisierten Stoffes, — in vielen Fällen empfiehlt sich z. B. Schwefelsäure — nötig wird.

---

[1]) Brown u. Walker, Ann. 261 (1891), 107.

Der Stromdurchgang[1]) beeinflusst zunächst den organischen Nichtelektrolyten überhaupt nicht. Nur die Ionen wandern zu den Elektroden, entladen sich dort und wirken sekundär auf die gelöste organische Verbindung ein. Damit beginnt die Rolle des organischen Körpers, er wird zum Depolarisator.[2])

Je nach seiner und des entladenen Ions Natur und den vorliegenden Bedingungen treten an der Anode Oxydations- und Substitutionsvorgänge, an der Kathode Reduktionswirkungen auf.

Beiderlei Vorgänge sind für präparative Zwecke nutzbar gemacht worden; hier interessiert in erster Linie die elektrolytische Reduktion. Wenn man vermeiden will, dass die Reduktionsprodukte an der Anode wieder zum Teil oxydiert werden, so muss man den Reaktionsraum durch eine poröse Wand, am bequemsten eine Tonzelle, in einen Kathoden- und einen Anodenraum teilen, wie dieses auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen geschehen ist.

---

[1]) W. Löb, Elektrochemie org. Körper, p. 8.

[2]) Die Depolarisation vollzieht sich in folgender Weise:
Wird in Gegenwart eines leicht reduzierbaren Stoffes an der Kathode Wasserstoff entwickelt, so tritt Reduktion ein, wodurch sich die Konzentration des Wasserstoffs an der Kathode erniedrigt. Dadurch wird der Stromdurchgang erleichtert und folglich die zur Elektrolyse bei gegebener Stromstärke erforderliche Spannung vermindert. (Moser).

Theoretischer Teil.

An Versuchen, von der physikalischen Seite her tieferen Einblick in den Vorgang der elektrolytischen Reduktion zu gewinnen, hat es nicht gefehlt. In der Hauptsache sind es zwei Theorien, die den Prozess zu erklären versuchen, — die Diffusionstheorie von Nernst[1]) und die osmotische Theorie von Haber,[2]) welche von Herrn Professor Tafel eine spezielle Auslegung dahin gefunden hat, dass die kathodische Polarisation durch die elektromotorisch wirkende Ansammlung atomeren Wasserstoffs hervorgerufen wird, welch' letzterer auch die kathodischen Reduktionsvorgänge bewirkt.

Für eine ausschliessende Entscheidung zwischen dieser und anderen Modifikationen der Haber' schen Theorie reichen heute die Tatsachen nicht aus, sodass hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

Dagegen sind für die Ausarbeitung der elektrolytischen Reduktion als präparative Methode zu speziellen Zwecken, welche durch andere Reduktionsmittel nicht oder nur schwer erreicht werden können, von Tafel[3]) einige Regeln von fundamentaler Bedeutung aufgefunden worden, welche sich auch bei der Reduktion der Acetessigester vollkommen bewährt haben:

1. Schwer reduzierbare Substanzen können nur an Kathoden mit besonders hoher Überspannung[4]) mit Erfolg

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 47 (1904), 52 und 56.
[2]) ibid. 32 (1900), 193 und 47, 263.
[3]) Tafel, Ann. 301, 285; Ber. 32, 68, 3194 u. 3206; Ber. 33, 2209.
[4]) Caspari, Ztschr. f. phys. Chemie, 30, 89.

reduziert werden. Am besten werden Blei-, Quecksilber- und Cadmiumkathoden verwendet.

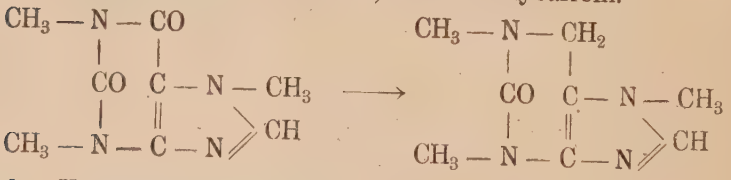
2. Fremde Metalle verhindern den Eintritt der Reduktion bezw. hemmen den günstigen Verlauf. Unter diesen Metallen steht (für das Caffein) das Platin in seiner schädigenden Eigenschaft an erster Stelle, ihm folgen Silber, Zinn, Kupfer, Zink und Eisen.

3. Die Reduktion verläuft bei gleicher Stromkonzentration desto rascher, je grösser die Kathode im Vergleich zum Volum der Kathodenflüssigkeit ist, je kleiner also die Stromdichte gewählt wird.

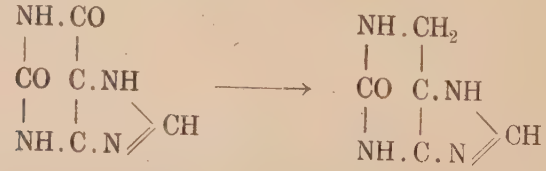
4. Man hat die Konzentration der als Elektrolyt zugesetzten Schwefelsäure tunlichst gering zu wählen.

Die an früheren Versuchen:

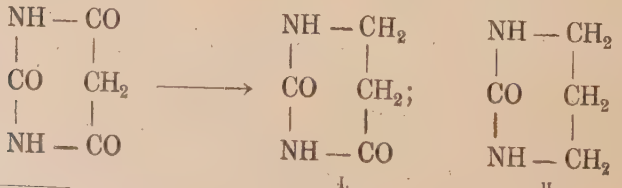
Reduktion des Caffeins [1]) zu Desoxycaffein.



des Xanthins [2]) zu Desoxyxanthin



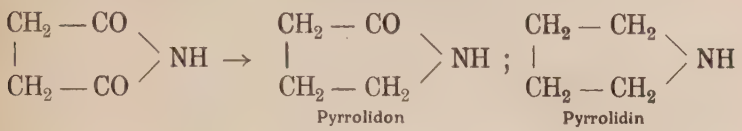
der Barbitursäure [3]) zu Hydrouracil (I) und Trimethylenharnstoff.



I. II.

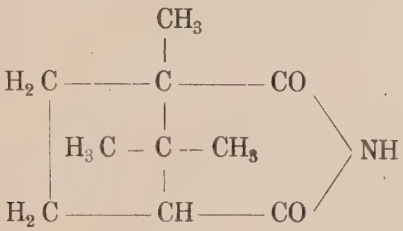
[1]) Baillie und Tafel, Ber. 32, 68.
[2]) Tafel und Ach, Ber. 34, 1165.
[3]) Tafel und Weinschenk, Ber. 33, 3383.

des Succinimids[1]) zu Pyrrolidon und Pyrrolidin.

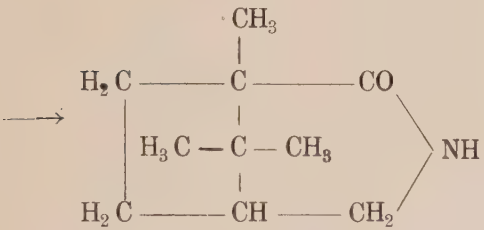


des Kamphersäureimids (I)[2]) zu Kamphidon (II) und Kamphidin (III)

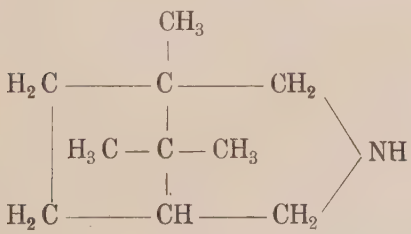
I.



II.



III.



gewonnene Erfahrung, dass der elektrolytische Wasserstoff die Carbonylgruppe reduziert, gab die Veranlassung zu einer interessanten Untersuchung über die elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern.[2])

[1]) Tafel und Stern, Ber. **33**, 2225.

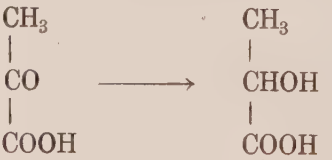
[2]) Tafel und Eckstein, Ber. **34**, 3274.

[3]) Tafel und Friederichs, Ber. 37, 3187; Friederichs, Inaug.-Disser. Würzburg 1905.

Es wurde nachgewiesen, dass die Oxalsäure an Quecksilberkathode zu Glyoxylsäure reduziert wird:

Glyoxylsäure

In der Voraussetzung, dass auch andere Dicarbonsäuren unter den gleichen Verhältnissen der Reduktion zugänglich seien, wurden die Versuche zunächst bei den Homologen der Oxalsäure, der Malon- und Bernsteinsäure und Weinsäure fortgesetzt, jedoch keinerlei Reduktionswirkung bemerkt An der Brenztraubensäure wurde nur die Ketogruppe (zur Alkoholgruppe) reduziert, während das Carboxyl völlig intakt blieb.



Brenztraubensäure — Milchsäure

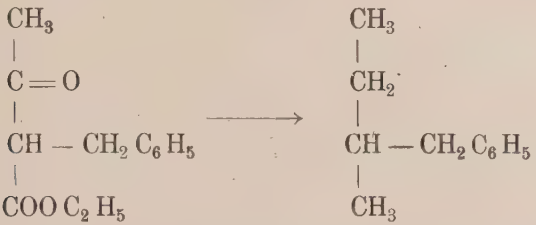
Unterliegen also die freien Dicarbonsäuren mit Ausnahme der Oxalsäure keiner Reduktion, so lassen sich dagegen Carbonsäureester elektrolytisch reduzieren, wobei alllerdings die mit dem Carboxäthyl verbundenen Radikale die Reduzierbarkeit wesentlich beeinflussen. Aus dem Verlauf der Versuche konnte gefolgert werden, dass der Eintritt einer zweiten, direkt mit der anderen verbundenen Carboxäthylgruppe die Reduzierbarkeit erhöht; letztere nimmt jedoch ab, wenn die beiden Carboxäthylgruppen durch Radikale getrennt sind. Auch die Acetylgruppe steigert die Reduktionsfähigkeit.

Tafel und Friederichs haben auch den Acetessigester der Reduktion unterworfen und durch die Menge[1]) des verbrauchten Wasserstoffs nachgewiesen, dass die

[1]) Die Messmethode besteht darin, dass man die aus dem Kathodenraum entweichende Wasserstoffmenge mit jener vergleicht, welche in einem nur mit Schwefelsäure beschickten Apparat entwickelt wird, durch welche der gleiche Strom fliesst. (Tafel, Ber. 33, 2209.)

Reduktionswirkung nicht auf die Carbonylgruppe beschränkt bleibt, vielmehr sich auch auf die Carboxäthylgruppe erstreckt.

Beim Benzylacetessigester haben Tafel und Hahl[1]) aus den Reduktionsprodukten — deren theoretisch vierzehn möglich sind,[2]) — in beträchtlicher Menge einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$



isoliert, der also noch alle Kohlenstoffatome der Acetessigsäure enthielt, und dadurch eindeutig nachgewiesen, dass auch an der Carboxäthylgruppe Reduktion statt hat.

Durch Anwendung hoher Stromdichte, hoher Stromkonzentration und gesteigerter Versuchstemperatur ist es Tafel und Jürgens[3]) beim Acetessigester und seinen aliphatischen Substitutionsprodukten gelungen, die Methode so auszubildan, dass zum Teil mehr als 50 % des Ausgangsmaterials völlig reduziert, d. h. in Kohlenwasserstoff verwandelt wurden.

So schien also die elektrolytische Reduktion substituierter Acetessigester ein bequemer Weg zur Darstellung von Grenzkohlenwasserstoffen zu sein, da ja durch Einführung der verschiedensten Radikale in das Acetessigestermolekül ebenso verschiedene Kohlenwasserstoffe von vornherein bekannter Konstitution erwartet werden durften. Doch hat sich gezeigt, dass die Siedepunkte der so erhaltenen Paraffine sich nicht immer mit den Angaben der Literatur, — soweit solche vorhanden waren, deckten.

---

[1]) Tafel und Hahl, Ber. 40, 3312.

[2]) Es sind dabei solche, die durch Verkettung zweier Moleküle entstehen können, nicht gezählt worden.

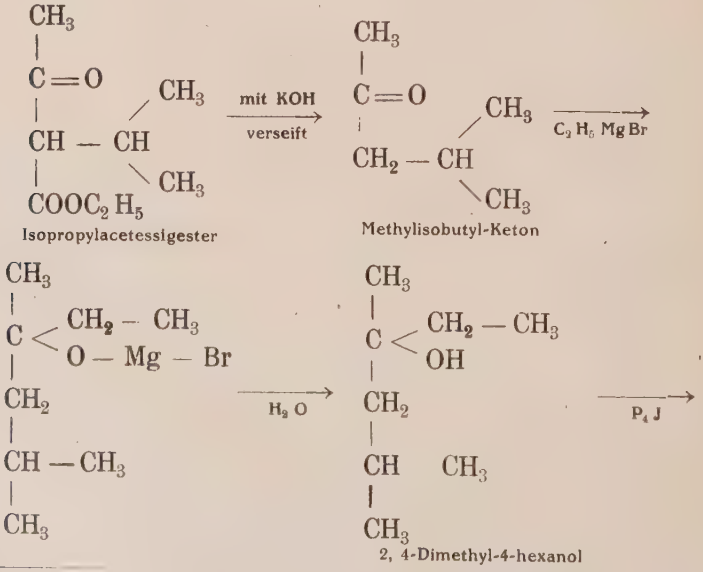
[3]) Tafel und Jürgens, Ber. 42, 2548; Jürgens, Inaug.-Dissertation Würzburg (1908).

Ein Teil der von Tafel und Jürgens gewonnenen Kohlenwasserstoffe war allerdings vorher noch unbekannt, ein anderer Teil war schon vor langer Zeit und wahrscheinlich aus nicht ganz einheitlichem Material gewonnen. Aber für den aus Isobutylacetessigester gewonnenen Kohlenwasserstoff lag eine neue Bestimmung des Siedepunktes von L. Clarke[1]) vor, welche um sieben Grad von der von Tafel und Jürgens abwich.

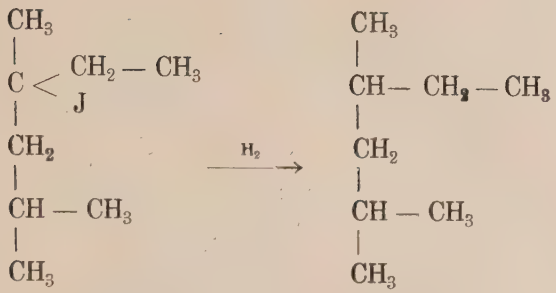
Clarke hat das 2, 4-Dimethylhexan, als welches Tafel und Jürgens ihren Kohlenwasserstoff angesprochen hatten, auf zwei Wegen dargestellt und die beiden Produkte identisch gefunden.

I. Weg.

Isopropylacetessigester wurde zu Methylisobutylketon verseift und aus diesem nach Grignard mit Äthylmagnesiumbromid das 2, 4-Dimethyl-4-hexanol dargestellt. Das Carbinol wurde in's Jodid verwandelt und dieses zum Oktan reduziert. Der Vorgang entspricht folgendem Reaktionsschema:



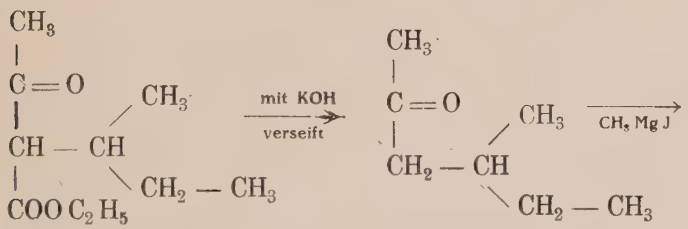
[1]) L. Clarke, Journ. Amer. Chemie. Soc 30, 1144.



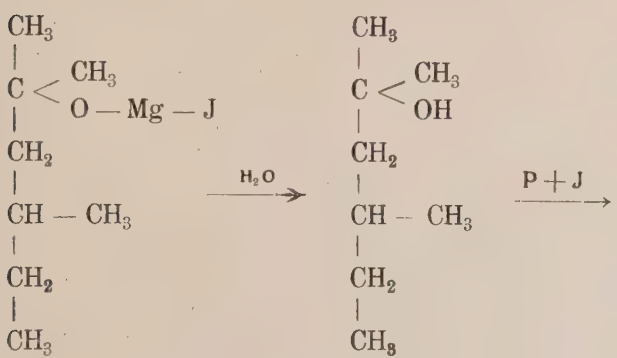
2, 4-Dimethyl-4-jodhexan — 2, 4-Dimethyl-hexan

II. Weg.

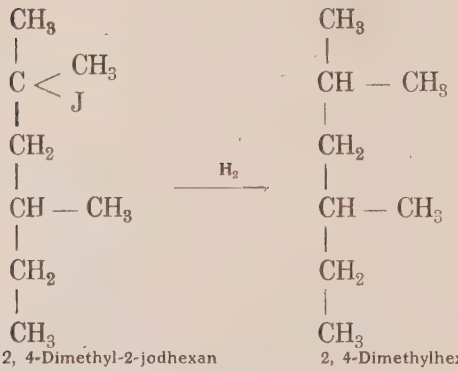
Dieser führte von dem sekundären Butylacetessigester zum 4-Methyl-2-hexanon. Nach Grignard wurde hieraus mit Methylmagnesiumjodid das 2, 4-Dimethyl-2-hexanol und aus diesem das entsprechende Jodid dargestellt. Dieses lieferte bei der Reduktion das 2, 4-Dimethylhexan.



sec. Butylacetessigester — 4-Methyl-2-hexanon



2, 4-Dimethyl-2-hexanol



2, 4-Dimethyl-2-jodhexan — 2, 4-Dimethylhexan

Clarke fand den Siedepunkt der beiden Produkte bei 110° (763), während Tafel und Jürgens für das Produkt aus Isobutylacetessigester 117,5—118° (760) angegeben haben.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Tafel habe ich es unternommen, die Ursache dieser Differenz aufzufinden und zwar versuchte ich zunächst, die Frage dadurch zu lösen, dass ich sorgfältig (durch Schütteln mit Natriumbisulfit und Überführung in's Natriumderivat) gereinigten Ester zur Reduktion verwandte, ein anderes Mal nur destillierten (von Kahlbaum) bezogenen Ester der Reduktion unterwarf. Dabei hat sich herausgestellt (siehe experimenteller Teil), dass beide denselben Kohlenwasserstoff von gleichem Siedepunkt lieferten. Ebensowenig wurde der Siedepunkt durch abwechselnde Verwendung von Blei- und Cadmiumkathoden beeinflusst. Diese Untersuchung, die mich lange Zeit beschäftigte, lieferte keinerlei Anhaltspunkte für eine Erklärung jener Differenz.

Ich bin dann dazu übergegangen, das Verfahren noch auf andere Oktane liefernde substituierte Acetessigester auszudehnen und habe den Isobutyl-, sekundär Butyl-, Methylpropyl-, Methylisopropyl-, Isopropyl- und endlich den Äthylacetessigester reduziert.

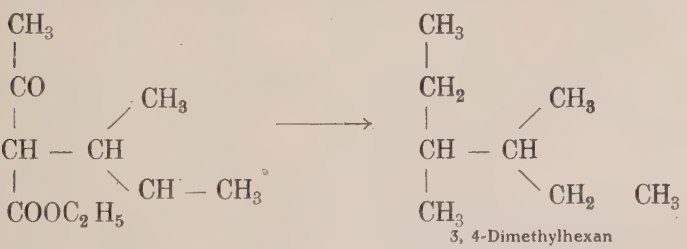
Inzwischen hat auch Clarke seine Untersuchung über isomere Oktane fortgeführt und neuerdings[1]) eine Tabelle

[1]) Clarke, Journ. Amer, Chem. Soc. 33, 520.

mit den Siedepunkten aller Methylheptane und Dimethylhexane aufgestellt, die ich hier anführe:

n-Oktan	124,7°	(760)
2-Methylheptan	116,0°	(761)
3-Methylheptan	117,6°	(760)
4-Methylheptan	118,0°	(760)
2, 3-Dimethylhexan	113,9°	(758)
2, 4-Dimethylhexan	110,0°	(763)
2, 5-Dimethylhexan	108,25°	(760)
3, 4-Dimethylhexan	116,5°	(759)

Das 3 Methylheptan glaubten Tafel und Jürgens[1]) aus Butylacetessigester erhalten zu haben, sie fanden aber den Siedepunkt 123—124° (750) wieder sechs Grad höher als Clarke. Ich selbst habe den sekundären Butylacetessigester reduziert, welcher das 3, 4-Dimethylhexan liefern sollte,



3, 4-Dimethylhexan

fand aber den Siedepunkt 117,8—116,2° (746), also wieder höher als Clarke.

Methylpropyl- und Methylisopropylacetessigester lieferten bei der Reduktion Produkte, die bei 116—118° (752), bezw. von 110—118° (756) destillierten.

Aus beiden sollten tertiäre Kohlenwasserstoffe entstehen ebenso wie aus dem Diäthylacetessigester, den schon Tafel und Jürgens[2]) zu einem Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 118,5—119° (750) reduziert hatten. Auch diese Siedepunktbefunde stehen mit der Tabelle von Clarke nicht im Einklang, weil man aus ihr und nach der Analogie mit dem tertiären Pentan und Hexan[3]):

[1]) Tafel und Jürgens, Ber. 42, 2555.

[2]) Tafel und Jürgens, loc. cit., 2556,

[3]) Die Tabelle ist nach Beilstein III. Aufl. zusammengestellt.

$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ primäres Pentan	36 - 36,5° (corr.)
$H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}} - CH_2 - CH_3$ sekundäres Pentan	30,5—31,5°
$H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}} - CH_3$ tertiäres Pentan	9,5°
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ normales Hexan	69°
$CH_3 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}} . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}} . CH_3$ Diisopropyl od. 2, 3-Dimethylbutan	58°
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}} - CH_3$ 2-Methylpentan	62°
$\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH - CH_2 - CH \\ \vert \\ CH_3 \end{matrix}$ Methyl-diäthyl-methan, 2-Äthylbutan	64° (60°)
$H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}}} - CH_3$ tertiäres Hexan	43—48°

mit Sicherheit annehmen kann, daß die aus jenen dialkylierten Estern zu erwartenden tertiären Kohlenwasserstoffe wesentlich tiefer sieden werden als Tafel und Jürgens und ich beobachtet haben.

Es sieden also ganz allgemein die aus substituierten Acetessigestern durch elektrolytische Reduktion erhaltenen Produkte höher als zu erwarten war.

Das fand ich endlich auch am Reduktionsprodukt des Äthylacetessigesters bestätigt, dessen Siedepunkt ich bei 68,2°—69,1° fand. Das ist aber der Siedepunkt des Normalhexans, während aus dem Äthylacetessigester das γ-Methylpentan vom Siedepunkt 62—64° (746) hätte erwartet werden müssen.

Nach diesen Resultaten kann es gar nicht mehr zweifelhaft sein, dass bei der Reduktion der Acetessigester allgemein nicht die erwarteten Kohlenwasserstoffe entstehen, sondern andere, deren Kohlenstoffskelett weniger verzweigt ist. Aus den Monoalkylacetessigestern mit normaler Alkylgruppe werden normale Paraffine gebildet.

In der folgenden von Herrn Professor Tafel zusammengestellten Tabelle befindet sich unter „beobachtet" der von mir bestimmte Siedepunkt, unter „erwartet" Name und Siedepunkt des aus dem betreffenden Ester zu erwartenden Kohlenwasserstoffs, in der letzten Rubrik der Siedepunkt des betreffenden normalen Paraffins.

Ester	beobachtet	erwartet	normales Paraffin
CH_3 $C = O$ $CH - CH_2 - CH_3$ $COOC_2H_5$ Äthylacetessigester	68,2-69,1° (742)	CH_3 CH_2 $CH - CH_2 - CH_3$ CH_3 γ-Methylpentan [1] 62—64° (745)	CH_3 CH_2 CH_2 $CH_2 - CH_2 - CH_3$ 68—69,5° [2]

[1]) Wislicenus, Ann. 219, 312; Zelinsky und Zelikow Ber. 34, 2865.

[2]) Der Siedepunkt des n-Hexans ist sehr häufig bestimmt worden; doch bewegen sich die meisten Angaben innerhalb 68—69,5°.

Ester	beobachtet	erwartet	normales Paraffin
CH_3 | $C = O$ | $CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ | $COOC_2H_5$ Propylacetessigester	98—99° (748) [1]	CH_3 | CH_2 | $CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ | CH_3 3-Methylhexan 91° [2]	CH_3 | CH_2 | CH_2 | $CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH$ 98—99° [3]
CH_3 | $C = O$ | $CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | $COOC_2H_5$ Butylacetessigester	123—124° (750) [4]	CH_3 | CH_2 | $CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | CH_3 3-Methylheptan [5] 117,3° (760)	CH_3 | CH_2 | CH_2 | $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH$ 123—126° [6]

Es muss also, wenn die heute allgemein angenommene Formel für die Alkylacetessigester richtig ist, mit der vollständigen Reduktion der Acetessigester eine Umlagerung verknüpft sein. Mit Herrn Professor Tafel kann man vielleicht annehmen, dass diese derart zustande kommt, dass das aus der Carboxäthylgruppe entstandene Methyl unter intermediärer Bildung eines Tetramethylenringes, der dann zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 wieder aufgesprengt wird, sich an das Kohlenstoffatom 4 anlagert, wobei ein normales Paraffin entsteht:

---

[1]) Tafel und Jürgens, Ber. **42**, 2555.

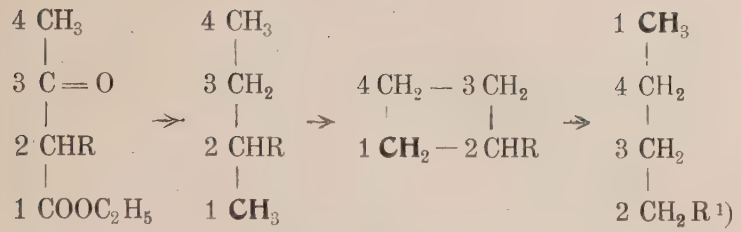
[2]) Tafel und Jürgens, ibid., 2555, Anm. 2.

[3]) Joung (Soc. **73**, 906) gibt 98,2—98,5° an; Dale, (Ann. **132**, 247) fand 98—99° und Thorpe (Soc. **37**, 73) 98,4°.

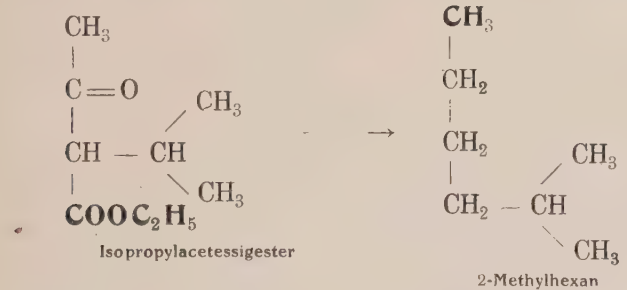
[4]) Siehe Anm. 2.

[5]) Clarke, Journ. Amer. Chem. **31**, 558.

[6]) Clarke, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 520; Rische, Ann. **117**, 265; Schorlemmer, Ann. **147**, 227; **161**, 281. Die Angaben schwanken zwischen 123—126°. Joung (Soc. **78**, 906) fand 125,8°.

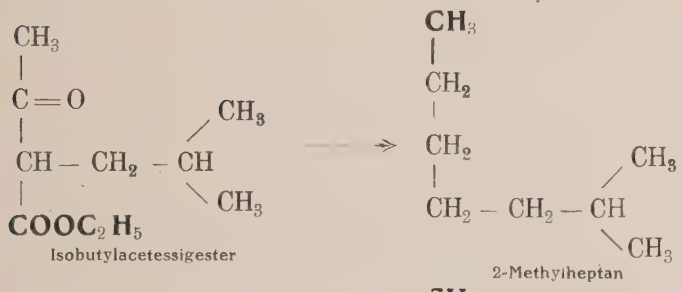


Nach dieser Hypothese sind aus den von mir dargestellten und reduzierten Monoalkylacetessigestern mit verzweigten Substituenten und den Dialkylacetessigestern folgende Produkte zu erwarten:



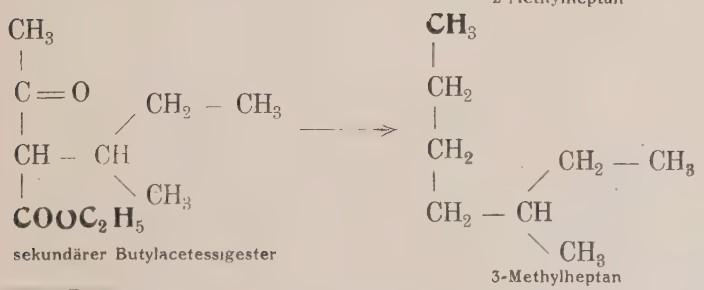
Isopropylacetessigester

2-Methylhexan



Isobutylacetessigester

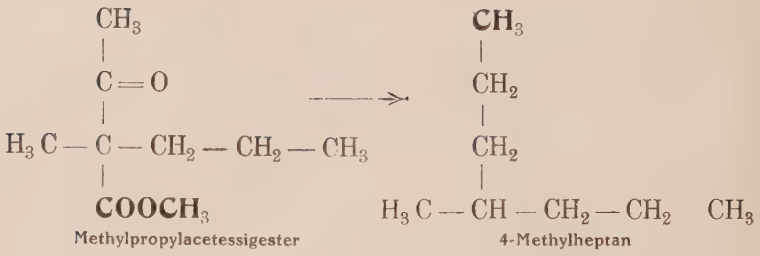
2-Methylheptan



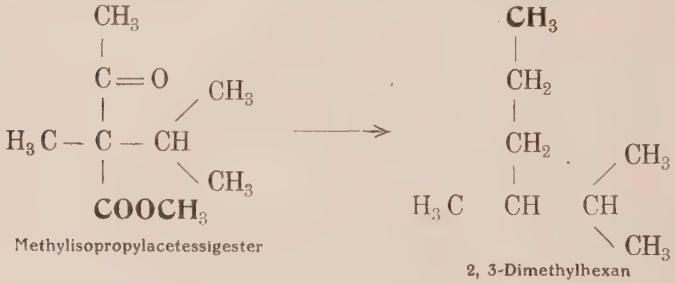
sekundärer Butylacetessigester

3-Methylheptan

[1]) Auf diese Annahme beziehen sich die fett gedruckten Bezeichnungen in der Tabelle auf Seite 26.



Methylpropylacetessigester — 4-Methylheptan



Methylisopropylacetessigester — 2, 3-Dimethylhexan

Für den sekundären Butylacetessigester fordert diese Hypothese das 3-Methylheptan vom Siedepunkt 117,6° (760);[1] an dem Reduktionsprodukt des sekundären Butylacetessigesters habe ich den Siedepunkt zu 11,78 – 118,2° (746) bestimmt. Es steht also die Forderung der Hypothese annähernd in Einklang mit der Siedepunktsangabe von Clarke.

Ebenso verhält es sich beim Methylpropylacetessigester; aus diesem ist nach der Hypothese von Herrn Professor Tafel das 4-Methylheptan zu erwarten, das nach Clarke bei 118° (760) siedet; von dieser Angabe differiert der von mir bei 116—118° (752) gefundene Siedepunkt des Reduktionsproduktes nicht allzusehr.

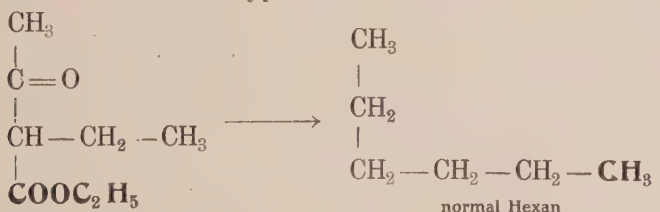
Bedeutend grösser ist jedoch der Unterschied zwischen Clarke'scher Angabe und meinem Befund bei dem Oktan aus dem Methylisopropylacetessigester, der nach der Hypothese das 2, 3-Dimethylhexan liefern müsste. Für diesen Kohlenwasserstoff hat Clarke den Siedepunkt bei 113,9° (758), ich an dem Reduktionsprodukt des Methylisopropylacetessigesters einen Siedebereich von 110—118° (756) gefunden.

[1]) Siehe Tabelle auf Seite 23.

Gross sind auch die Differenzen bei Anwendung dieser Hypothese auf den Isopropyl- und Isobutylacetessigester. Es siedet nämlich das nach dieser Annahme geforderte 2-Methylheptan (aus Isobutylacetessigester) bei 116° (761),[1] während Tafel und Jürgens 117,5 - 118° (760),[2] — von mir von neuem bestätigt — gefunden haben.

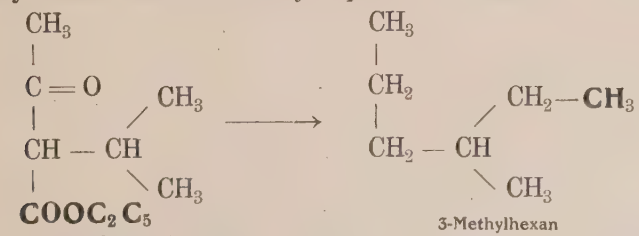
Aus dem Isopropylacetessigester ist nach dieser Hypothese das 2-Methylhexan vom Siedepunkt 89,3 – 89,6° (748)[3] zu erwarten, während ich 91—92,6° (747) beobachtet habe.

Doch lässt sich für die eben erwähnten Differenzen in einer zweiten Hypothese eine plausible Erklärung finden, wenn man nämlich annimmt, dass das aus der Carboxäthylgruppe gebildete Methyl sich nicht an das Methylkohlenstoffatom des Acetessigesters anlagert, sondern an ein Endkohlenstoffatom des in den Acetessigester eingetretenen Alkyls. Für die normal monoalkylierten Acetessigester entstehen nach dieser Annahme die gleichen Produkte wie nach der ersten Hypothese. Z. B.:



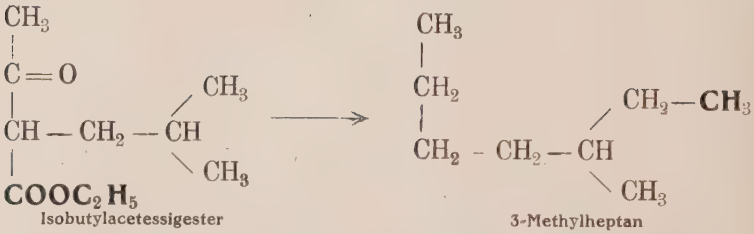
Äthylacetessigester — normal Hexan

Für die Reduktionsprodukte des Isopropyl und Isobutylacetessigesters sind statt der 2-Methylderivate das 3-Methylhexan bezw. 3-Methylheptan zu erwarten.



Isopropylacetessigester — 3-Methylhexan

[1]) Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. 31, 107.
[2]) Tafel und Jürgens, Ber. 42, 2556.
[3]) Tafel und Jürgens, Ber. 42, 3147; Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. 33, 520.



Mit dem Siedepunkt des 3-Methylhexans (91°)[1]) steht mein Siedepunktsbefund am Reduktionsprodukt des Isopropylacetessigesters in guter Übereinstimmung.

Das 3-Methylheptan siedet nach Clarke[2]) bei 117,9° (760), während ich am Oktan aus Isobutylacetessigester den Siedepunkt 117,5—118° (760) beobachtet habe.

Die Befunde an den Reduktionsprodukten des sekundär Butyl-, Methylpropyl- und Methylisopropylacetessigesters lassen sich mit beiden Hypothesen vereinigen. In der folgenden Tabelle sind die Ester, die nach Hypothese I und II geforderten, in der letzten Rubrik die von mir bestimmten Siedepunkte eingetragen.

Ester	erwartet	Hypoth. I	Hypoth. II	beobachtet
Isopropylacetessigester	—	89,3-89,6° (748)[3])	91°[4])	91—92,6° (747)
sek. Butylacetessigester	116,5[5]) (761)	117,6 (760)[6])	118,0° (760)	117,8—118,2° (746)
Methylpropylacetessigester		118,0 (760)[7])	117,6 (760)[6])	115—118° (752)
Methylisopropylacetessigester	—	113,9 (758)[8])	116,5 (761)	110—118° (756)

[1]) Siehe Seite 26, Anm. 2.
[2]) Siehe Tabelle Seite 23.
[3]) Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. **33,** 520; Tafel, Ber. **42,** 3147.
[4]) Vergl. Anm. 2 auf Seite 26.
[5]) Norris und Green, Amer. chem. Journ. **26,** 313.
[6]) Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. **31,** 558.
[7]) Clarke, Amer. chem. Journ. **39.** 87.
[8]) Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. **33,** 520.

Ist also die erst erörterte Hypothese sehr wohl geeignet, die Siedepunktsbefunde besonders an den Reduktionsprodukten der normal monoalkylierten Ester zu erklären, so lässt sich die zweitgenannte hypothetische Annahme für die übrigen Ester mit Vorteil zur Erklärung des Siedeverhaltens ihrer Reduktionsprodukte heranziehen. Doch besitzt die erste Hypothese den Vorzug der grösseren Wahrscheinlichkeit und muss vorerst die Frage, ob und inwieweit die immerhin nicht allzugrossen Abweichungen der Befunde von den Forderungen der ersten Hypothese auf etwaige Versuchsfehler beruhen, offen gelassen werden. Die Beantwortung dieser Frage, sowie eine völlige Aufklärung kann nur durch weitere eingehende Untersuchungen ermöglicht werden.

Experimenteller Teil.

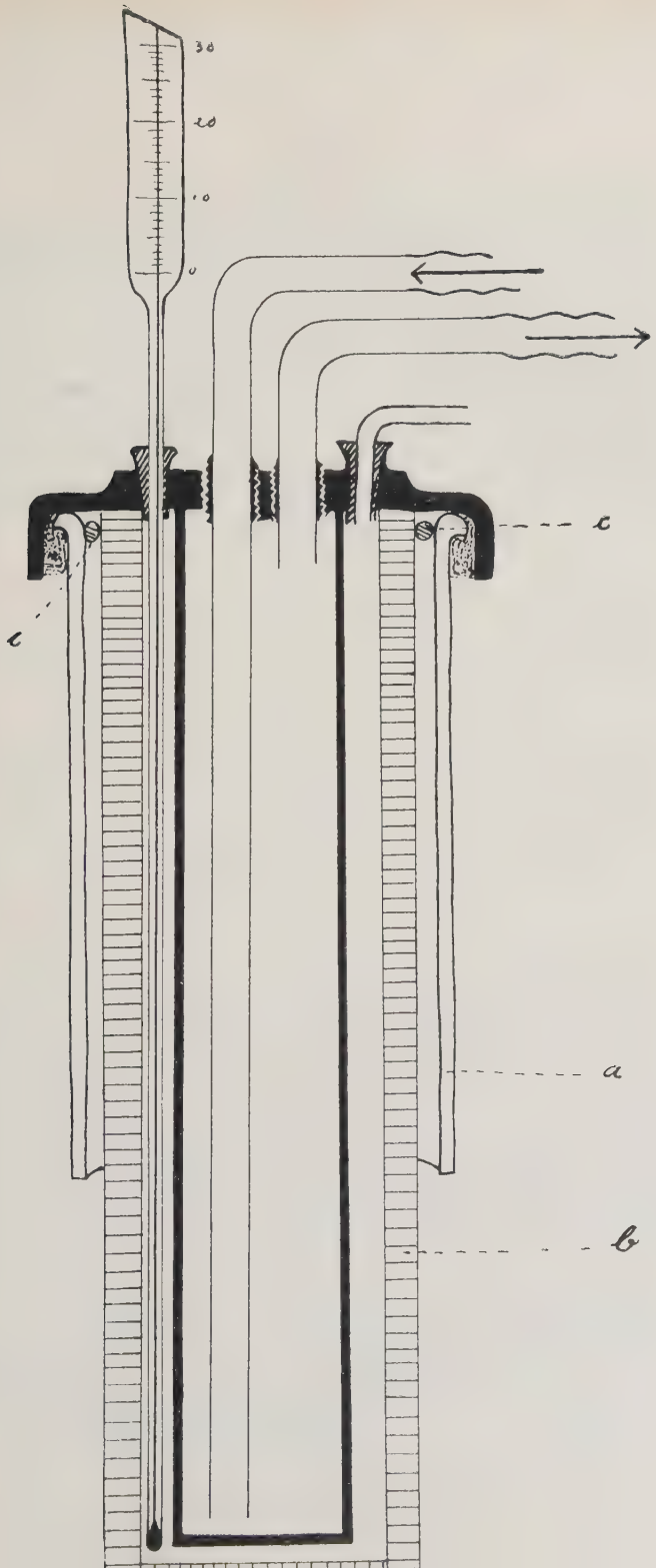
Zur Reduktion wurden stets 15 g Ester mit 45 g 30 %iger Schwefelsäure übergossen und mit Alkohol auf 200 ccm aufgefüllt. Zum Ersatz der während des Versuchs aus dem Kathodenraum wandernden Säure wurden aus einer Bürette, die mit der Zelle in Verbindung stand, alle fünf Minuten 3 ccm 60 %ige Schwefelsäure zugegeben.

Der Apparat war der gleiche, wie er von Jürgens[1]) genau beschrieben worden ist; er wies nur die eine Verbesserung auf, dass der Verschluss der Zelle aus Blei gearbeitet war und infolgedessen sicherer als ein solcher aus Kork wirkte. An diesem Bleiverschluss war der Glasmantel a (siehe Figur) angekittet. Die Zelle b wurde an ihrem oberen Ende solange mit etwa $1^1/_2$ cm breiten Leinwandstreifen umwickelt (c), dass sich der Glasmantel mit einiger Mühe gerade noch darüber schieben liess.

Die Reduktion blieb eine Stunde in Gang, die Temperatur wurde auf 60 – 65° reguliert. Anoden- und Kathodenraum wurden durch stark fliessendes Wasser gekühlt. Mit der Reduktionszelle waren zwei Vorlagen verbunden, von denen die eine durch Eiswasser, die andere durch Eis-Kochsalzgemisch gut gekühlt wurde. In den meisten Fällen sammelte sich das Reduktionsprodukt in der ersten mit Alkohol und Wasser vermischt an und wurde aus diesem Gemisch in folgender Weise gewonnen.

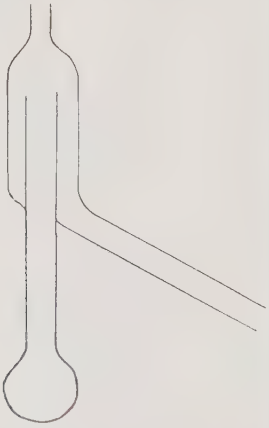
---

[1]) Jürgens, Inaug.-Dissertation, Würzburg 1908.


30
20
10
0
c
c
a
b

Aufarbeitung des Reduktionsproduktes.

Das aus den beiden Vorlagen gesammelte Gemenge wurde mit Wasser versetzt und in einem engen, mit Teilung versehenen, zylindrischen Schütteltrichterchen mehrmals tüchtig durchgeschüttelt. Dabei schied sich der Kohlenwasserstoff als obere Schicht ab, wurde abgehoben, gemessen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und in einem kleinkugeligen Destillierkölbchen destilliert. Der Quecksilberfaden befand sich stets ganz in Dampf, die Kugel war von einem doppelten Dampfmantel umgeben. (siehe Zeichnung.)



Nachdem der Kohlenwasserstoff eine Stunde mit konzentrierter Schwefelsäure — diese färbte sich in dieser Zeit gelbbraun — auf der Maschine geschüttelt worden war, wurde er zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser sorgfältig behandelt und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dieser Operation wurde erneut sein Siedepunkt bestimmt und die Temperatur, bei welcher der erste und der letzte Tropfen in die Vorlage fielen, notiert.

Darstellung des Äthylacetessigesters.

Der Äthylacetessigester ist nach der Vorschrift von René Locquin[1]) in zufriedenstellender Ausbeute leicht

[1]) René Locquin, Bull. de la société chimique **31**, 757.

zugänglich. Diese Methode liefert den Ester in besserer Ausbeute als das Verfahren von Konrad und Limpach.[1])

61,5 g in Äther gereinigtes Natrium wurden in 755 g absolutem, kurz vor seiner Verwendung über Kalk destillierten Alkohol gelöst und das Alkoholat in 348 g Acetessigester (Sp. 79° bei 18 mm Druck) unter zeitweiliger Kühlung mit Leitungswasser portionenweise eingetragen. Nach dreistündigem Stehen wurden 436,5 g Äthyljodid zugefügt, und die Reaktionsmasse in zwei starkwandige Mineralwasserflaschen verteilt, die durch gut gepresste Korke verschlossen wurden. In einem Bad aus einer 25%-igen Kochsalzlösung wurden sie langsam angewärmt und dann sieben Stunden auf 105° erhalten. Nach ihrer Abkühlung wurde der Alkohol unter Vermeidung des Zutrittes von Feuchtigkeit abdestilliert, der Rückstand bis zur Lösung des ausgeschiedenen Jodnatriums mit Wasser versetzt. Die Esterschicht wurde abgehoben, der wässerige Anteil drei Mal mit Äther extrahiert, beide vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei wieder dafür gesorgt wurde, dass keine Feuchtigkeit zutreten konnte. Die Ausbeute betrug 367 g = 87% der theoretisch möglichen Menge.

Durch einstündiges Schütteln mit Natriumbisulfit[2]) wurde der Ester von unverändertem Acetessigester befreit, was mit einem Verlust von 30% verbunden war.

Zur Reinigung vom Diäthylacetessigester[3]) wurde er durch metallisches Natrium in sein Natriumderivat übergeführt. Der Natriumacetessigester wurde auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit reinem Äther gründlich gewaschen und in eiskalte, verdünnte Salzsäure eingetragen. Dadurch schied sich der Äthylacetessigester wieder ab. Der Verlust berechnete sich zu 45%.

Bei 13,7 mm Druck destillierte die Hauptmenge bei 84°; von diesem konstant siedenden Ester wurden 115 g erhalten.

[1]) Conrad u. Limpach, Ann. **192**, 154.
[2]) Beilstein, III. Aufl. I. p. 592.
[3]) A. Michael, Ber. **38**, 2093.

Analyse.

0,1976 g Subst. gaben 0,4392 g CO_2 und 0,1559 g H_2O
0,1634 g Subst. gaben 0,3634 g CO_2 und 0,1300 g H_2O

$C_8H_{14}O_3$	Berechnet:	Gefunden:
C	60,76%	60,62%
H	8,86%	8,81%
O	30,38%	30,57%

Reduktion des Äthylacetessigesters.

Jeweils wurden 15 g Äthylacetessigester durch Übergiessen mit 45 g 30 % iger Schwefelsäure und Alkohol auf 200 ccm aufgefüllt und teils an Blei, teils an Cadmium reduziert.

In beiden Fällen betrug die Ausbeute an Kohlenwasserstoff 50% der theoretisch möglichen Menge. Dieser wurde nach dem Behandeln mit Wasser und sorgfältigem Trocknen mit Kaliumkarbonat erstmals destilliert. Der Kohlenwasserstoff ging zwischen 68 und 69,6° (korr.) über. Barometerstand 742 mm. Nachdem er eine Stunde mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und, wie auf Seite 34 beschrieben, behandelt und getrocknet worden war, fiel bei der Destillation aus dem siedenden Wasserbad der erste Tropfen bei 68,2°, der letzte bei 69,1° (korr.). Barometerstand 742 mm.

Dieser Siedepunktsbefund spricht für die Hypothese I, (Theoretischer Teil Seite 26), wonach aus dem Äthylacetessigester nicht das 3-Methylpentan (62—64°), sondern das normale Hexan (Sp. 68—69°) erwartet werden muss.

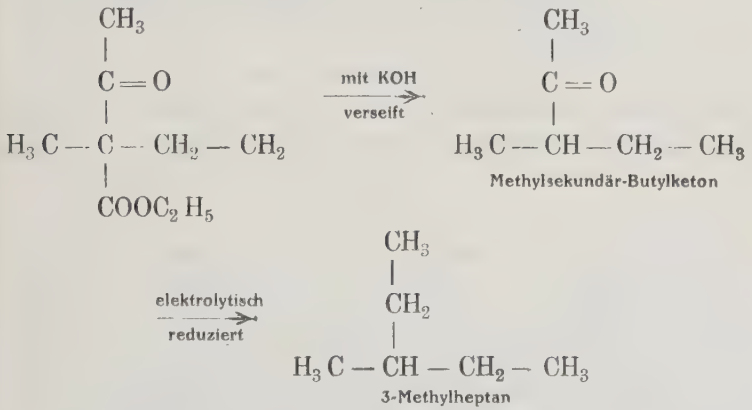
Die von Zelinsky und Zelikow[1]) mitgeteilte Beobachtung, dass das 3-Methylpentan Kaliumpermanganat entfärbt, gab die Veranlassung, das aus dem Äthylacetessigester erhaltene Produkt auf sein Verhalten gegen dieses Oxydationsmittel zu prüfen. Es wurde festgestellt, dass das Permanganat keinerlei Entfärbung erleidet (durch Titration mit Natriumthiosulfat). Dadurch, sowie durch seinen

[1]) Zelinsky und Zelikow, Ber. **34**, 2866.

Siedepunkt schien seine Verschiedenheit vom 3-Methylpentan einerseits, seine Identität mit dem normal Hexan andererseits erwiesen.

Darstellung von 3-Methylpentan.

Zur Gegenkontrolle habe ich das 3-Methylpentan, das Wislicenus,[1]) Zelinsky und Zelikow[2]) aus dem Methylacetessigester erhalten hatten, aus dem Methyläthylacetessigester in folgender Weise hergestellt.



Von Kahlbaum bezogener Methyläthylacetessigester wurde bei 20 mm Druck destilliert und die Hauptfraktion zwischen 93 und 94° mit dem gleichen Volumen 25%iger Kalilauge[3]) zur Trennung von monoalkyliertem Ester eine Stunde auf der Maschine geschüttelt. Der im Scheidetrichter abgehobene Ester wurde mit einer Lösung von 76 g reinem Kaliumhydroxyd in 684 g Wasser acht Stunden in einer Nickelflasche am Rückflusskühler erhitzt. Nach dieser Zeit wurde abdestilliert, solange noch mit den Wasserdämpfen Öl überging, die obere ölige Schicht von der wässrigen getrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und die so erhaltenen 36,5 g aus einem Paraffinbad destilliert. Von der

[1]) Wislicenus, Ann. 219, 312.
[2]) Zelinsky und Zelikow, Ber. 34, 2866.
[3]) Michael, Ber. 38, 2093.

zwischen 117 und 118° (corr.) bei 755,1 mm Barometerstand übergehenden Hauptfraktion wurden 9,8 g sekundär Butylketon durch Übergiessen mit 29,4 g 30%iger Schwefelsäure und Alkohol auf 91 ccm gelöst und mit 75 Ampère eine Stunde bei 60—63° an Cadmium reduziert.[1]) Die daraus erhaltene Kohlenwasserstoffschicht mass 4,2 ccm und wurde in der üblichen Weise mit Wasser behandelt und mit Kaliumkarbonat getrocknet.

Bei der Destillation fiel der erste Tropfen bei 63,5° (corr.), der letzte bei 65,6° (corr.) Barometerstand 746,2 mm.

Nach einstündigem Schütteln mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und nach der auf Seite 34 beschriebenen Behandlung destillierte das 3-Methylpentan bei 63,5—65,5° (corr.), Barometerstand 746,2 mm. Wislicenus[2]) gibt für das Rohprodukt 63—65°, für das reine 63,5—64° an.

Gegen Permanganat war das Reduktionsprodukt entgegen den Angaben von Zelinsky und Zelikow[3]) völlig beständig. Selbst beim rohen, d. h. dem nicht mit Schwefelsäure behandelten Produkt konnte keine Einwirkung der Permanganatlösung konstatiert werden; natürlich dann auch nicht am reinen Kohlenwasserstoff. Ich kann also die Angabe von Zelinsky und Zelikow nicht bestätigen.

Die Analyse des aus dem Äthylacetessigester erhaltenen Reduktionsproduktes bewies, dass ein Grenzkohlenwasserstoff vorliegt.

Analyse.

0,1231 g Substanz lieferten 0,3777 g CO_2 und 0,1774 g H_2O
0,1142 g Substanz lieferten 0,3500 g CO_2 und 0,1643 g H_2O

C_6H_{14}	Berechnet	Gefunden
C	83,72%	83,69%
H	16,28%	16,01%

[1]) Vergl. Tafel, Ber. 42, 3146.
[2]) Siehe Anm. 1 auf Seite 37.
[3]) Vergl. Fussnote 2 auf Seite 37.

Darstellung des Isopropylacetessigesters.

Unter Beachtung der von René Locquin vorgeschriebenen, beim Äthylacetessigester näher beschriebenen Kautelen wurden aus 68,7 g Acetessigester (62,7 g + $^1/_{20}$ Mol.), 11,0 g Natrium — in 160 g über Calciumoxyd und Natrium destilliertem Alkohol gelöst — und 82 g Isopropyljodid [1]) (Sp. 88,5—89,5° (737,3) der zur Reduktion benötigten Isopropylacetessigester dargestellt. Die Ausbeute an Rohprodukt wurde zu 77,2% der Theorie bestimmt. Durch einstündiges Schütteln mit dem gleichen Volumen Natriumbisulfit und durch Überführung in das Natriumderivat wurde (wie bei Äthylacetessigester) ein von unverändertem Ausgangsmaterial und von disubstituiertem Ester freies Produkt erhalten, das bei 18 mm Druck zwischen 93 und 94,5° (Hauptfraktion) überdestillierte.

Bei der Reduktion an Blei erhielt ich ein Produkt, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Kaliumkarbonat zwischen 90,8 und 93,5° — die Hauptmenge zwischen 91 und 92° — überging. Barometerstand 753,4 mm.

Durch einstündiges Schütteln mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure wurde der Siedebereich etwas enger, nämlich 91° (corr.) bis 92,8° (corr.) Barometerstand 747,2 ccm.

Analyse.

0,1023 g Substanz gaben 0,3220 g CO_2 und 0,1516 g H_2O
0,1132 g Substanz gaben 0,3491 g CO_2 und 0,1619 g H_2O

C_7H_{16}	Berechnet	Gefunden
C	84,0%	83,89%; 84,11%
H	16,0%	16,09%; 15,90%

Der Siedepunkt, wie er am Reduktionsprodukt des Isopropylacetessigesters bestimmt wurde, differiert ziemlich von jenem, wie ihn Tafel [2]) an dem Isoheptan aus Methyl-

[1]) Das Isopropyljodid wurde nach Meyer-Jacobson II. Aufl., 1, p. 281 aus Glycerin, gelbem Phosphor und Jod mit 57% Ausbeute gewonnen.
[2]) Tafel, Ber. 42, 3147.

isoamylketon vor mehreren Jahren gefunden hat. Herr Professor Tafel fand nämlich den Siedepunkt bei 89,3 – 89,6°.

Darstellung des Isobutylacetessigesters.

Die im theoretischen Teil auf Seite 20 erwähnte Differenz für die Siedepunktsbefunde des 2,4-Dimethylhexans von Tafel[1]) und L. Clarke gaben den Anstoss zur Wiederholung der Reduktion des Isobutylacetessigesters und einer genaueren Untersuchung seines Reduktionsproduktes.

Von Kahlbaum bezogener Isobutylacetessigester destillierte in der Hauptmenge zwischen 102,4 und 104,0° bei 14 mm Druck. Von dieser Hauptfraktion wurde die eine Hälfte ohne jede weitere Behandlung verwendet während die andere sorgfältig gereinigt wurde.

Reinigung des Isobutylacetessigesters.

82 g = 90 ccm destillierter Isobutylacetessigester wurden zur Entfernung unveränderten Acetessigesters eine Stunde auf der Maschine mit Natriumbisulfit geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat verblieben noch 77 g Isobutylacetessigester.

Zur Befreiung von disubstituiertem Ester wurden 67 g des mit Bisulfit behandelten Esters in 456 ccm reinem Äther gelöst und 8,2 g mit Äther gereinigtes Natrium zugegeben, wovon 0,9 g ungelöst blieben. Auf Zusatz der berechneten Menge Wasser (6,4 g) schied sich das Hydrat ab, das sich gut auf der Nutsche absaugen liess. Nach gründlichem Waschen mit absolutem Äther wurde scharf abgesaugt und die Verbindung in verdünnte eiskalte Salzsäure eingetragen, wobei sich das Ester wieder abschied. Nach der Extraktion mit reinem Äther wurde mit wenig Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Ester bei 14 mm Druck destilliert, wobei er zwischen 102,4 und 104° überging.

[1]) Tafel, Ber. 42, 2555.

Reduktion des nicht gereinigten Esters.

Insgesamt wurden vier soche Reduktionen ausgeführt; davon drei an Blei und eine an Cadmium, welche die folgenden Kohlenwasserstoffausbeuten lieferten:

Reduktion	I	an Blei	4 ccm
„	II	„ Cadmium	5,5 ccm
„	III	„ Blei	4,1 ccm
„	IV	„ „	4,0 ccm

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass sich an Cadmium die grösste Ausbeute an Kohlenwasserstoff gewinnen lässt, was auch bei anderen Estern bestätigt werden konnte.

In der üblichen Weise wurden die Kohlenwasserstoffe nach dem Ausschütteln mit Wasser getrocknet und Reduktion I, III und IV gemeinsam, Reduktion II für sich destilliert.

Ein wesentlicher Unterschied im Siedeverhalten war nicht zu beachten, sodass also der Ersatz der Bleikathode durch eine gleichgeformte aus Cadmium wohl nur die Ausbeute steigert, nicht aber für den Siedepunkt der Reduktionsprodukte von Belang ist. Es fiel bei der Destillation der erste Tropfen bei 116,5°, das Thermometer stieg nicht über 117,8°.

Die nach der Destillation vereinigten — aus den vier Reduktionen stammenden — Kohlenwasserstoffe wurden mit 99,6%iger Schwefelsäure — weil ich mir mit dieser einen rascheren Erfolg als mit der gewöhnlichen konzentrierten Schwefelsäure versprach — auf der Schüttelmaschine geschüttelt.

Die dabei erlittenen Verluste verteilen sich in folgender Weise:

Nach dem Trocknen und der Destillation gaben die vereinigten Kohlenwasserstoffe 15,4 ccm.

Mit 15,4 ccm 99,6%iger H_2SO_4 geschüttelt verblieben 15,0 ccm

„	7,5	„	„	„	„	„	14,5	„
„	7,2	„	„	„	„	„	14,0	„
„	7,0	„	„	„	„	„	14,0	„
„	7,0	„	„	„	„	„	13,5	„

Die Schwefelsäure färbte sich gelb und roch nach Schwefeldioxyd. Offenbar ist auch der gesättigte Kohlenwasserstoff gegen die hochprozentige Säure nicht ganz beständig.

Nach dem Waschen mit Natronlauge, Wasser und Trocknen wurde der Kohlenwasserstoff destilliert und eine Erweiterung des Siedebereichs 116,7—119,7° (754 mm) festgestellt. Nun liess ich das Destillat in einem kleinen Kölbchen mit angeschmolzenem Steigrohr zwei Stunden über sorgfältig gereinigtem Natrium sieden.

Darauf wurde fraktioniert destilliert und zwar:

Fraktion I von 117,1—117,5° im Gewichte von 1,5 g
„ II „ 117,5—117,8° „ „ „ 3,2 „
„ III „ 117,8—118,3° „ „ „ 1,3 „
„ IV „ 118,3—118,9° „ „ „ 0,9 „

aufgefangen.

Es sind also durch die längere Einwirkung der Schwefelsäure höher siedende Kohlenwasserstoffe entstanden, die im Gegensatz zu dem reinen Produkt petroleumartig riechen.

Reduktion des gereinigten Esters.

Die gleich schädliche Wirkung der Schwefelsäure habe ich am Reduktionsprodukt des gereinigten Esters beobachtet. Ich habe zwei Mal je 15 g gereinigten Isobutylacetessigester an Cadmium reduziert und in beiden Fällen 5,2 ccm Kohlenwasserstoff bekommen. Das Rohprodukt hatte den gleichen Siedepunkt wie jenes aus nicht gereinigtem Ester und wurde fünf Mal mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure (99,6%) je zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dabei trat die gleiche Erscheinung wie dort, nämlich Verschlechterung des Siedepunktes ein.

Nach etwa fünf Monaten wurde der Kohlenwasserstoff nochmals destilliert und gefunden, dass sich der Siedepunkt noch mehr verschlechtert hatte, nämlich 116,8—121,3° (corr.) 746 mm Barometerstand.

Gegenüber den Angaben von Jürgens ist es mir nicht gelungen, nach meinen Versuchen trotz mannigfacher Be-

mühungen die Kathode in jenem polierten Zustand zu sehen, von der er berichtet. Ebenso habe ich zu Beginn der Reduktion seine hohe Klemmenspannung und die starke Wärmeentwicklung nicht wahrnehmen können. Selbst die Erneuerung der Bleikathode brachte jene Erscheinung nicht mehr zurück.

Sekundärer Butylacetessigester.

Den zur Darstellung des sekundären Butyljodids benötigten sekundären Butylalkohol stellte ich mir durch elektrolytische Reduktion des Methyläthylketons analog einer von E. Müller für die Reduktion von Benzophenon[1]) und Acetophenon gegebenen Vorschrift in folgender Weise dar

Darstellung des sekundären Butylalkohols.

50 g frisch destilliertes Methyläthylketon vom Siedepunkt 81° wurden mit 40 g Natriumacetat versetzt und mit Wasser auf 500 ccm gelöst. Als Anodenflüssigkeit diente bei den ersten Versuchen eine gesättigte Sodalösung, die aber bald wegen des lästigen Schäumens, das durch Aufgiessen von Äther für die Dauer nicht gedämmt werden konnte, durch eine konzentrierte Natriumsulfatlösung ersetzt wurde. In dem von Tafel[2]) genau beschriebenen sogenannten offenen Apparat wurde unter Verwendung von Bleikathoden das Keton mit 50 Ampère $2^1/_2$ Stunden reduziert. Die Temperatur betrug 30–35°, die Kathodenfläche 200 qcm.

Nach diesem Verfahren wurden aus 500 g Keton durch Aussalzen der Kathodenflüssigkeit mit Kaliumcarbonat 305 g noch wasserhaltiger Alkohol, der zwischen 84 und 99° destillierte, gewonnen.

Das noch wasserhaltige Produkt blieb einen Tag über Calciumoxyd stehen, wurde dann sechs Stunden gekocht, abdestilliert und mit 20 g Calciumspähnen ca $2^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Bei der nachfolgenden Destillation ging der Alkohol von 93–99,8° über. Um ihn vollends zu

[1]) E. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 783.

[2]) Tafel, Ber. 33, 2223.

entwässern wurde er noch einen Tag mit neuen Calciumspähnen (ca. 6 g) erhitzt; Siedepunkt hierauf 96—99,8°. Die letzten Reste wurden ihm durch mässiges Erhitzen mit Magnesiumamalgam (bereitet durch Verreiben von 1 Teil Magnesium mit 18 Teilen Quecksilber in einer angewärmten Reibschale) entzogen. Der Siedebereich war hernach 97,5 bis 98,2°. Die Ausbeute an wasserfreiem Alkohol (aus 500 g Keton) betrug 127 g.

Umwandlung des Alkohols in sein Jodid.

Zu 127 g sekundärem Butylalkohol und 17,6 g rotem Phosphor wurden 218 g Jod unter Umschütteln gegeben. Von Zeit zu Zeit wurde der Kolben durch Wasser von aussen gekühlt und zur Vollendung der Reaktion sechs Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darnach wurde in das gleiche Volumen Wasser gegossen, im Scheidetrichter abgehoben, mit Wasser durchgeschüttelt, mit schwefliger Säure entfärbt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation gingen 243 g (77%) bei 119—120° (748 mm) über.

Darstellung des sekundären Butylacetessigesters.

27,7 g in absolutem Äther gereinigtes Natrium wurden in 350 g absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung in 156,7 g (149,3 g + 1/20 Mol.) Acetessigester eingetragen. Nach der Vorschrift von René Locquin (siehe Äthylacetessigester) blieb das Gemisch mehrere Stunden stehen und wurde dann mit 200 g sekundärem Butyljodid versetzt. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 105° in einem Salzbade wurde — wie beim Äthylacetessigester beschrieben — aus dem Reaktionsgemisch der Ester isoliert. Die Ausbeute betrug 169 g = 75% der Theorie. Das Rohprodukt destillierte zwischen 97—105° bei 13 mm Druck. Durch Schütteln mit Bisulfit erhielt ich es frei von Acetessigester und

durch das Natriumderivat[1]) rein von dialkyliertem Ester. Die letztere Operation war mit grossen Verlusten verbunden, weil sich das Hydrat auf Zusatz der berechneten Menge Wasser nur schlecht abschied. Das reine Produkt destillierte von 102,5--104,1° bei 14,5--15 mm Druck. Ausbeute 75 g.

Analyse.

0,1476 g Substanz gaben 0,3485 g CO_2 und 0,1276 g H_2O
0,1742 g Substanz gaben 0,4121 g CO_2 und 0,1503 g H_2O

$C_{10}H_{18}O_3$	Berechnet	Gefunden
C	64,52 %	64,50 %
H	9,67 %	9,61 %
O	25,81 %	25,89 %

Reduktion des sekundären Butylacetessigesters.

Die Reduktion des Esters geschah an Blei — wie bei den anderen Estern beschrieben -- bei ca. 65° mit je 15 g. Ich erhielt aus den beiden Vorlagen immer 3,5 g Kohlenwasserstoff = 36 %. Nach dem Behandeln mit Schwefelsäure (in der üblichen Weise) wurde das Reduktionsprodukt destilliert.

Es ging bei 746 mm von 117,8—118,2° über.

Analyse.

0,1882 g Substanz gaben 0,5796 g CO_2 und 0,2643 g H_2O
0,1091 g Substanz gaben 0,3377 g CO_2 und 0,1541 g H_2O

C_8H_{18}	Berechnet	Gefunden
C	84,21 %	84,01 %
H	15,79 %	15,70 %

Darstellung des Methylpropylacetessigsäuremethylesters.

Kahlbaum'scher Methylacetessigsäuremethylester wurde zwecks Befreiung von nicht methyliertem Ester

[1]) Michael, Ber. 38, 2093.

eine Stunde auf der Maschine mit Bisulfit geschüttelt und im Vacuum fraktioniert. Die bei 11 mm Druck zwischen 63,8 und 64° übergehende Hauptfraktion (105 g) wurde in wasserfreier, methylalkoholischer Lösung (246 g) mit Natrium (17,6 g) und Propyljodid[1]) vom Siedepunkt 102—103 (131 g) nach dem Verfahren von René Locquin mit 79% Ausbeute in den Methylpropylacetessigester verwandelt. Der so erhaltene Ester destillierte innerhalb eines grossen Interwalls von 79—85° bei 11 mm Druck. Nach Michael[2]) wurde der Ester von monoalkyliertem durch einstündiges Schütteln mit dem gleichen Volumen 25%iger Kalilauge befreit. Nach dieser Operation verblieben 20 g, die bei 11 mm zwischen 80—84° destillierten.

Analyse.

0,1350 g Substanz gaben 0,3124 g CO_2 und 0,1119 g H_2O
0,1021 g Substanz gaben 0,2324 g CO_2 und 0,0827 g H_2O

$C_9H_{16}O_3$	Berechnet	Gefunden
C	62,79%	62,70%
H	9,30%	9,15%
O	27,91%	28,15%

Oktan aus Methylpropylacetessigsäuremethylester.

Die Reduktion geschah an Cadmium, sowohl von gereinigtem wie nicht gereinigtem Ester. Aus 15 g Ester wurden 4—5 g Oktan erhalten, das mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche Behandlung wie die anderen Reduktionsprodukte erfuhr.

Es destillierte zwischen 116,1—118,2° (752 mm). Der Geruch war angenehm ligroinartig.

Analyse.

0,0973 g Sbst. gaben 0,3002 g CO_2 u. 0,1374 g H_2O
0,1009 g Sbst. gaben 0,3115 g CO_2 u. 0,1417 g H_2O

[1]) Das Propyljodid habe ich nach Beilstein, III. Aufl. I, 192 aus 60 g Propylalkohol, 127 g Jod und 10 g rotem Phosphor dargestellt. Ausbeute 131 g.

[2]) Michael, Ber. 38, 2093.

C_8H_8	Berechnet	Gefunden
C	84,21 %	84,19 %
H	15,79 %	15,69 %

Darstellung und Reduktion des Methylisopropylacetessigsäuremethylesters.

Wie beim Methylpropylacetessigester beschrieben, wurde der Methylisopropylacetessigester aus Methylacetessigsaurem Methyl, Natrium und Isopropyljodid[1]) gewonnen. Angewandt wurden die gleichen Mengen wie dort. Nach seiner völligen Reinigung ging der Ester zwischen 73 und 76° bei 11,5 mm Druck über.

Analyse.

0,1873 g Substanz lieferten 0,4312 g CO_2 und 0,1554 g H_2O
0,1642 g Substanz lieferten 0,3769 g CO_2 und 0,1356 g H_2O

$C_9H_{16}O_3$	Berechnet	Gefunden
C	62,79 %	62,65 %
H	9,30 %	9,22 %
O	27,91 %	28,13 %

Der Ester wurde an Cadmium reduziert. Aus 15 g wurden 4,5 g erhalten, die nach dem Schütteln mit Schwefelsäure von 110 bis 118° (755,6 mm Barometerstand) übergingen. Sein Geruch war angenehm ligroinartig.

Analyse.

0,1297 g Substanz gaben 0,3994 g CO_2 und 0,1826 g H_2O
0,1341 g Substanz gaben 0,4147 g CO_2 und 0,1892 g H_2O

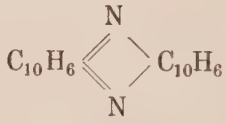
C_8H_{18}	Berechnet	Gefunden
C	84,21 %	84,17 %
H	15,79 %	15,68 %

[1]) Vergl. Fussnote 1 auf Seite 39.

II. Neue Darstellungsweisen des asymmetrischen α-β-Naphtazins.

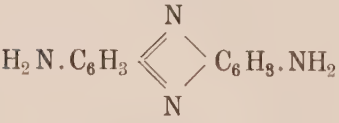
Die Naphtazine (I) sind, weil in naher Beziehung zu den Eurhodinen (II), Eurhodolen (III), den Safranin- (IV) und Indulin- (V) Farbstoffen stehend, technisch sehr wertvolle Ausgangsmaterialien.

I.



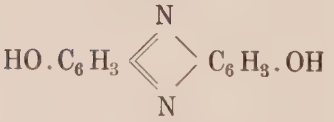
Naphtazin

II.



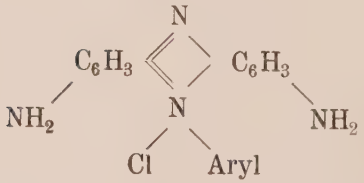
Eurhodin

III.



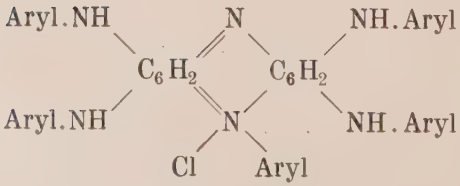
Eurhodol

IV.



Safranine

V.



Induline

Zu ihrer Darstellung finden sich in der einschlägigen Literatur nur zwei technisch verwertbare Darstellungsmethoden, das D. R. P. 78748 und das D. R. P. 165326. Die bessere Methode ist das letztere Verfahren, denn sie liefert halogenfreies Naphtazin.

In der nachstehenden Arbeit werden einige neue Methoden zur Darstellung des in der Technik oft gebrauchten asymmetrischen α-β-Naphtazins näher beschrieben.

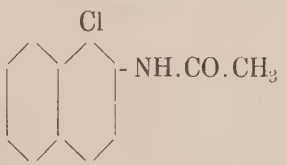
1. Die mit Chlorschwefel durchgeführte Kondensation von β-Naphtylamin zu asymmetrischem α-β-Naphtazin verläuft zwar in recht befriedigender Ausbeute, liefert jedoch ein schwefelhaltiges Produkt, das nur schwierig von der Schwefelbeimengung völlig zu befreien ist.

2. Die Darstellung von asymmetrischem α-β-Naphtazin aus β-Naphtylamin und Sulfurylchlorid dagegen verläuft mit fast theoretischer Ausbeute (97,9%) und ist daher ein sehr einfacher Weg, um zu dem Naphtazin zu gelangen, umsomehr als die Reinigung des Rohproduktes über das Hydrochlorid leicht durchzuführen ist.

3. Das asymmetrische α-β-Naphtazin lieferte durch Einwirkung von Salpetersäure den Nitrokörper, und dieser bei der Reduktion mit Schwefelnatrium das Eurhodin (Formel II).

4. Durch Sublimation von β-Naphtylamin mit Magnesiumsuperoxyd, Baryumsuperoxyd oder besser noch einem Gemisch von beiden unter Zusatz von gebranntem Kalk gelangte man zum asymmetrischen α-β-Naphtazin.

5. Ein abweichendes Verhalten gegen Sulfurylchlorid zeigte das β-Acetnaphtalid, indem hier nicht Kondensation, vielmehr nur Chlorierung eintrat. Es wurde nämlich das β-Acetnaphtalid in der α-Stellung chloriert:



Durch Verseifung mit Salzsäure liess sich hieraus leicht das α-Chlor β-Naphtylamin vom Schmelzpunkt 59° gewinnen; dieses selbst gab bei der Einwirkung von Stickstofftrioxyd α-Chlornaphtalin.

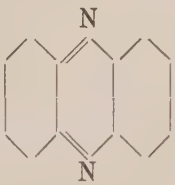
6. Das Produkt der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf α-Naphtylamin ist noch nicht völlig identifiziert, doch darf auch hier eine Chlorierung als sicher angenommen werden.

7. Die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Benzidin ist ebenfalls noch nicht völlig geklärt. Man erhält einen orangegelben Körper, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löst und bei 126° schmilzt. Qualitativ und quantitativ wurde Chlor nachgewiesen, bezw. bestimmt. Bei der Behandlung dieses Körpers mit Ammoniak gelangt man zu einem grauen Produkt, das aus heissem Wasser rein weiss auskrystallisiert und bei 122° schmilzt.

Die Untersuchung musste vorerst hier abgebrochen werden, wird aber in kurzer Zeit fortgesetzt.

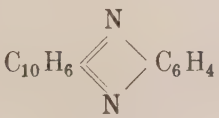
Theoretischer Teil.

Azine im weitesten Sinne sind sechsgliedrige Ringe, die ausser Kohlenstoff mehrere Stickstoffatome enthalten. Die einfachste Azinform repräsentiert der sechsgliedrige Ring mit zwei Stickstoffatomen, die je nach ihrer Stellung zu den Ortho-, Meta- und Paradiazinen führen. Die einzelnen Diazine können dann wieder mit einem oder zwei Benzolringen verkuppelt sein; man gelangt so zu den Dibenzodiazinen, von denen besonders die Paraverbindungen, die sogenannten Phenazine wichtig sind

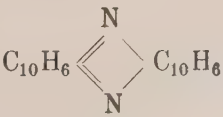


ihrer Beziehungen halber zu den Eurhodinen, Indulin- und Safraninfarbstoffen. Diese Phenazine sind gelb gefärbte, schwach basische Körper.

Wenn im Phenazin den beiden Benzolkernen nochmals Benzolringe angelagert sind, gelangt man zu den Naphtophenazinen, bezw. zu den Naphtazinen:



Naphtophenazin



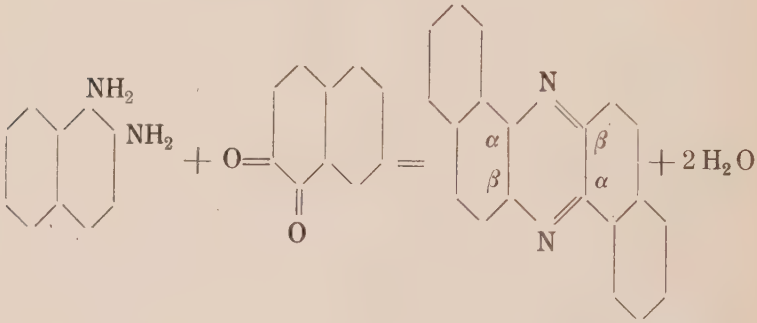
Naphtazin.

Über diese Naphtazine liegt schon eine ziemlich bedeutende Literatur vor.

Durch Destillation von α-Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk erhielt Laurent[1]) einen Körper, den er „Naphtase“ nannte.

Derselbe Körper wurde von Doerr[2]) durch Destillation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub und von Schichuzky[3]) durch Destillation von α-Naphtylamin mit Bleioxyd erhalten.

Durch Kondensation von β-Naphtochinon mit Orthonaphtylendiamin erhielt Witt[4])



eine Verbindung, die mit der vorhin genannten Laurent'schen Naphtase identisch war und sich als ein Azin und zwar als unsymmetrisches α-β-Naphtazin erwies.

Das gleiche Naphtazin erhielt Hauff[5]) durch Spaltung von β-Naphtylsemicarbazid mit Salzsäure:

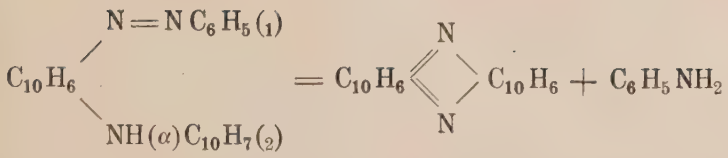
$$2\,C_{10}H_7NH.NH.CO.NH_2 + 4\,HCl + 2\,H_2O = C_{20}H_{12}N_2 + 4\,NH_4Cl + 2\,CO_2 + 2\,H$$

Dabei ist zehnstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° notwendig.

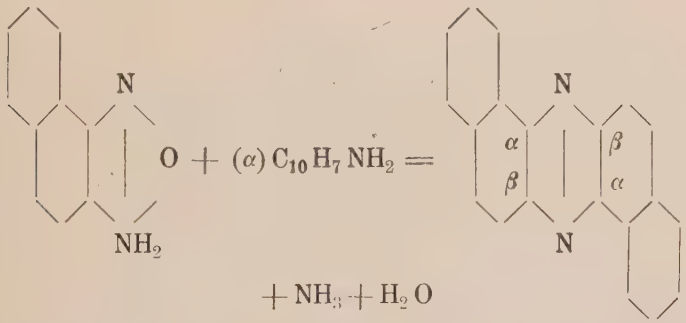
Matthes[6]) erhielt aus Benzolazo-α-β-dinaphtylamin durch Spalten mit Salzsäure wiederum das Witt'sche Naphtazin:

---

[1]) Laurent, Ber. **19**, 2794; Ann. chem. pharm. 9, 384.
[2]) Doerr, Ber. **3**, 291; 10,772.
[3]) Schichutzky, Ber. **7**, 1454.
[4]) Ann. 237, 340; Ber. **19**, 2794; 29, 209.
[5]) Ann. 253, 29.
[6]) Matthes, Ber. **28**, 1329 u. 1333.

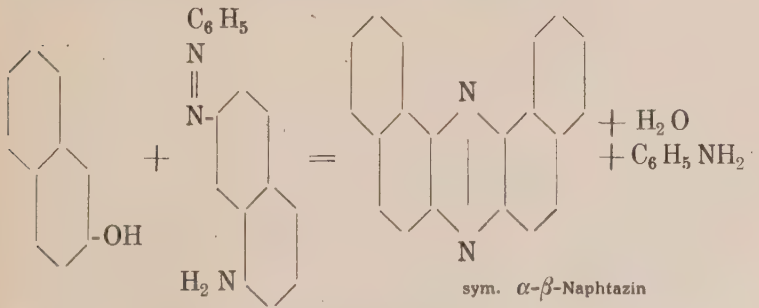


Zum gleichen Witt'schen Naphtazin kamen O. Fischer und Hepp[1]) durch Einwirkung von α-Nitroso-β-Naphtylamin auf α-Naphtylamin unter Zusatz von salzsaurem α-Naphtylamin:



In eingehender Weise wurde diese Reaktion von O. Fischer und A. Junk[2]) untersucht.

F. Ullmann und J. S. Ankersmit[3]) stellten durch Verschmelzen von β-Naphtol mit Orthoaminoazokörpern Naphtazine dar; so erhielten sie aus β-Naphtol und Benzolazo-β-Naphtylamin symmetrisches α-β-Naphtazin:

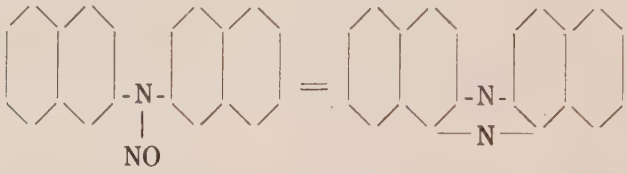


[1]) O. Fischer u. Hepp, Ann. **255**, 147.

[2]) O. Fischer u. A. Junk, Ber. **26**, 183.

[3]) Ullmann u. Ankersmit, Ber. **38**, 1811; D. R. P. 157861; Friedländer VIII, 517.

das identisch war mit einem von P. Matthes[1]) und O. Fischer[2]) auf andere Weise erhaltenen Produkt. O. Fischer erhielt es nämlich aus ββ-Dinaphtylnitrosamin mittels Eisessig bei 60—70°



Diese Darstellungsweisen sind mehr oder weniger umständlich. Etwas einfacher gestaltet sich das Verfahren von Claus und Jaeck[3]), wonach β-Naphtylamin bei 40—50° mit Chlorkalk behandelt wurde. Ob sich das Verfahren in der Technik behauptet hat, vermag ich nicht zu sagen.

W. Meigen und W. Normann[4]) wiesen jedenfalls später darauf hin, dass auf diese Weise leicht chlorhaltige Produkte erhalten werden.

Die Höchster Farbwerbe[5]) liessen sich dann ein Verfahren patentieren, wonach schmelzende Alkalien mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln auf β-Naphtylamin einwirken. Das Verfahren soll einfacher und billiger, das Produkt reiner als das nach dem Claus-Jaeck'schen Verfahren gewonnene sein.

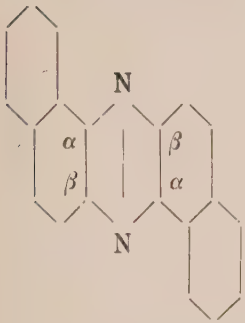
J. Meisenheimer und Cl. Witte[6]) gelangten durch $7^1/_2$ stündiges Erhitzen von β-Naphtochinon-2-oximdimethylacetal mit konzentriertem methylalkoholischen Kali auf 55° und nachfolgendes Destillieren über Eisenfeile oder Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zum 1,2 Naphtazin.

Theoretisch sind vier isomere Naphtazine möglich:

---

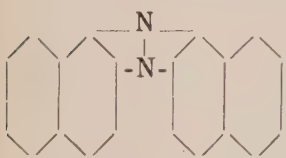
[1]) P. Matthes, Ber. **23**, 1333.
[2]) O. Fischer u. A. Junk, Ber. **26**, 186.
[3]) D.R.P. 78748; Friedländer IV, 372.
[4]) W. Meigen u. W. Normann, Ber. **33**, 2711.
[5]) DRP. 165326; Friedländer VIII, 518.
[6]) J. Meisenheimer u. Cl. Witte, Ber. **36**, 4172.

I. Das asymmetrische α-β-Naphtazin.



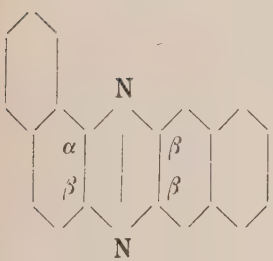
Naphtase von Laurent,
Witt'sches Naphtazin.
Smp. 283—284°

II. Das symmetrische α-β-Naphtazin.



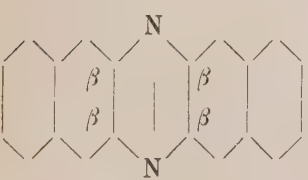
von P. Matthes.
Smp. 242—243°

III. Das α-β-β-β-Naphtazin,



oder lin. ang. Naphtazin von
O. Fischer und R. Albert[1])
aus β-Naphtochinon und
2,3-Naphtylendiamin gewonnen.

IV. Das lineare Naphtazin.



von Hinsberg[2])
wenn überhaupt existenzfähig,
äusserst unbeständig.

[1]) O. Fischer u. R. Albert, Ber. **29**, 2087.
[2]) Hinsberg, Ann. **319**, 264.

Für die Darstellung des asymmetrischen α-β-Naphtazins wurde ein einfaches Verfahren gefunden, dessen Verlauf der folgende ist.

β-Naphtylamin wird in kaltem Pyridin gelöst (es löst sich darin leicht); zu dieser Lösung wird eine solche von Schwefelchlorür in Pyridin gegeben:

$$C_{10}H_7 . NH_2$$
$$+ H_2N . C_{10}H_7 \quad + 3\,S_2Cl_2 + (\text{Pyridin}).$$
$$= C_{10}H_6 \begin{array}{c} N \\ \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ N \end{array} C_{10}H_6 + 6\,HCl\,(\text{Pyridin}) + 6\,S.$$

Dabei ist nur Wasserkühlung nötig. Der Misstand dieses einfachen Verfahrens beruht nur darin, dass die Reinigung des Rohproduktes etwas schwierig ist; denn derartige Verbindungen sind nur schwer völlig schwefelfrei zu erhalten, ein Übelstand, auf den Hantzsch und Schmiedel[1]) beim α-α bezw. β-β-Azonaphtalin, die sie aus den betreffenden Naphtalinsyn-diazosulfonaten durch Zersetzung erhielten, hingewiesen haben.

Ein befriedigendes Resultat erhielt ich schliesslich bei Anwendung der von Fromm und Höller[2]) gegebenen Vorschrift durch Stehenlassen der Verbindung mit farblosem Schwefelammonium.

Bis zum analysenreinen Produkt war allerdings die Substanz erheblich zusammengeschmolzen, aber Analyse, chemische und physikalische Eigenschaften bekundeten evident die Bildung eines asymmetrischen Naphtazins.

Aus der obigen Reaktionsgleichung ist schon ersichtlich, dass das entstehende Produkt stark mit fein verteiltem Schwefel durchmengt sein muss. Ausserdem zersetzt sich überschüssiges Schwefelchlorür mit Wasser im Sinne folgender Gleichung:

$$3\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = SO_2 + 4\,HCl + 3\,S$$

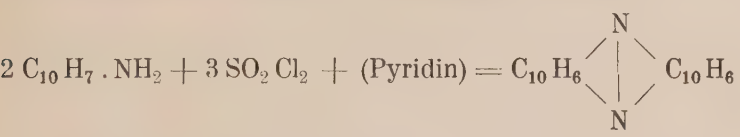
[1]) Hantzsch u. Schmiedel, Ber. **30**, 82.
[2]) Fromm u. Höller, Ber. **40**, 2981.

Die Schwierigkeit, den sich bei der Reaktion anhäufenden Schwefel zu entfernen, wurde bereits betont.

Unter Berücksichtigung diesses Misstandes wurde erwogen, ob nicht Sulfurylchlorid besser zum Ziele führen würde, da bei dessen Anwendung statt des lästigen Schwefels Schwefeldioxyd während der Reaktion entsteht. Ausserdem zersetzt sich das Sulfurylchlorid bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure und Salzsäure, die keinerlei nachteilige Wirkungen in diesem Falle ausüben:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

In der Tat entsprach das Resultat vollkommen der gehegten Erwartung, denn die Kondensation konnte mit fast theoretischer Ausbeute durchgeführt werden:



$$2\,C_{10}H_7.NH_2 + 3\,SO_2Cl_2 + (\text{Pyridin}) = C_{10}H_6 \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} C_{10}H_6 + 6\,HCl\,(\text{Pyridin}) + 3\,SO_2.$$

Durch eingehende Untersuchung wurde festgestellt, dass Isomere unter diesen Bedingungen nicht entstehen.

Das nach dem neuen Verfahren gewonnene asymmetrische α-β-Naphtazin wurde nach dem D. R. P. 166363 [1]) nitriert. Der Schmelzpunkt des Nitroproduktes wurde im Thiele'schen Block zu 330 - 332° ermittelt, während sich in der Patentvorschrift nur die Bemerkung findet, dass das Dinitrodinaphtazin „über 300°" schmilzt.

Das Nitronaphtazin wurde mittels Schwefelnatrium zum entsprechenden Naphteurhodin reduziert [2]).

Die gleiche Reaktion, d. h. die Einwirkung von Sulfurylchlorid als Kondensationsmittel, wurde auch auf α-Naphtylamin übertragen; doch ist hier eine endgültige Entscheidung über die Natur des gebildeten Reaktionsproduktes noch nicht zu treffen.

Dagegen führte die Einwirkung von Sulfurychlorid auf in Pyridin gelöstes β-Acetnaphtalin in fast theoretischer

[1]) Friedländer VIII, 518.

[2]) D. R. P. 166363; Friedländer VIII, 518.

Ausbeute zum α-Chlor-β-Acetnaphtalid[1]). Dieselbe Verbindung erhielt Cleve[2]) durch Einleiten von Chlor in Acet-β-Naphtylamin, das in verdünntem Eisessig gelöst war. Zur weiteren Identifizierung wurde dieses Produkt verseift und das Monochlor-β-Naphtylamin vom Schmelzpunkt 59° gewonnen.

Ferner wurde noch aus dem Monochlor-β-Naphtylamin durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die schwefelsaure Suspension das α-Chlornaphtalin als gelbes Öl gewonnen.

Das Rohnaphtazin, erhalten aus β-Naphtylamin und Sulfurylchlorid unter Vermittlung von Pyridin, zeigt die überaus charakteristische Reaktion, in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe sich zu lösen, in ausgezeichneter Weise.

Um eine rasche und bequeme Reinigung herbeizuführen, wurde das Rohprodukt über eine Schicht von ausgeglühtem Seesand sublimiert. Die gleichen Dienste leistete gebrannter Kalk. Da das Rohazin bereits fertig gebildet vorlag, so konnte dem Calciumoxyd nunmehr die Wirkung eines Filters zukommen, da ja mit dem Seesand allein der gleiche Effekt erzielt wird. Schon Witt[3]) hat darauf hingewiesen, dass die von verschiedenen Experimentatoren behufs Bildung von Naphtazinen dem Nitronaphtalin zugesetzten anorganischen Substanzen einfach zur Überhitzung des Nitronaphtalins und zur Verhinderung allzu raschen Verdampfens dienen.

Um einen Masstab für die Reinheit des gewonnenen Naphtazins zu erhalten, wurde versucht, daselbe aus β-Naphtylamin durch Sublimation mit Magnesiumsuperoxyd (5%) sowie mit Baryumsuperoxyd zu gewinnen. Mit Hilfe 5%igen Magnesiumsuperoxyds erhält man in der Tat ein sehr reines asymmetrisches α-β-Naphtazin, doch erscheint in Anbetracht des in ziemlicher Menge unverändert zurück-

[1]) Wenghöfer, Journ. f. prakt. Chem. 16, 456 erhielt aus Acetanilid mit Sulfurylchlorid Mono- und Dichloracetanilid.

[2]) Cleve, Ber. **20**, 989.

[3]) Witt, Ber. **19**, 2796.

erhaltenen β-Naphtylamins das Magnesiumsuperoxyd ein zu gelind wirkendes Oxydationsmittel zu sein.

Weit energischer wirkt das kräftigere Baryumsuperoxyd; im Gegenteil ist man hier veranlasst, die gesteigerte Reaktionsfähigkeit dieses Oxydationsmittels durch Zusatz von Calciumoxyd oder Magnesiumsuperoxyd zu hemmen. Auch auf diesem Weg erhält man asymmetrisches α-β-Naphtazin.

Das abweichende Verhalten, wie es das acetylierte β-Naphtylamin bei der Einwirkung von Sulflurylchlorid zeigte, veranlasste dazu, auch das β-Acet-naphtalid über Calciumoxyd zu sublimieren. Die Sublimation führte zum asymmetrischen α-β-Naphtazin. Die angewandte Vorrichtung ist im experimentellen Teil näher beschrieben.

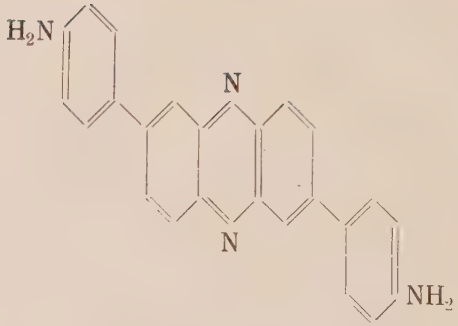
Das Verhalten des Naphtazins gegen konzentrierte Salzsäure konnte förderlich zur Reinigung des Rohnaphtazins herangezogen werden.

„Die Azine sind schwache Basen; beim Auflösen von Phenazin in kochender Salzsäure entsteht ein Hydrochlorid $C_{12}H_{18}N_2.HCl$, das an heisses Wasser Salzsäure abgibt. Während nun Phenazin und Methylphenazin noch in verdünnten Säuren löslich sind, lösen sich die Naphtazine nur noch in konzentrierten Säuren und werden von Wasser wieder ausgefällt. Die Salze können nur in alkoholischer Lösung rein erhalten werden."[1]) (Siehe experimenteller Teil)

Ludwig Kalb[2]) hat vor einigen Jahren Benzidin in indifferenter Lösung oxydiert. Unter den gewonnenen Nebenprodukten vermutet er Derivate eines Azins der Diphenylreihe:

[1]) Roscoe Schorlemmer, Lehrbuch der org. Chemie, V. Teil, 1074.

[2]) Inaugural-Dissertation von L. Kalb, München 1905, pag. 31.



Der Umstand, dass aus β-Naphtylamin in Pyridinlösung durch Sulfurylchlorid Naphtazin gebildet wird, führte dazu, die gleiche Reaktion auf das Benzidin auszudehnen, um das von L. Kalb vermutete Azin zu gewinnen. Der bis jetzt erhaltene Körper ist indessen — wie die Analyse dartut — stark chlorhaltig, sodass die Bildung eines chlorierten Benzidins, z. B. eines 3-3′ Dichlorbenzidins [1]) vom Schmelzpunkt 132—133° nicht von der Hand zu weisen ist.

Die Reinigung des so erhaltenen Körpers (Smp. 126°), der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löst, muss noch fortgesetzt werden.

Auch muss auf Grund des gegenwärtigen Standes der Untersuchung die Ansicht über die Natur des gebildeten Reaktionsproduktes unentschieden gelassen werden.

Dagegen scheint die Sublimation von Benzidin mit Baryumsuperoxyd, das mit gebranntem Kalk verdünnt war, zu einem azinartigen Produkt zu führen (siehe im experimentellen Teil). Es wurde ein rotgelbes Sublimat erhalten, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlicher Farbe löst und vielleicht dem von L. Kalb [2]) durch Oxydation des Benzidins in indifferenter Lösung erhaltenem Nebenprodukt entspricht.

Zur weiteren Orientierung wurde die spektroskopische Untersuchung herangezogen, zunächst Phenazin selbst in konzentrierter Schwefelsäure gemessen.

[1]) D.R.P. 94410.

[2]) L. Kalb, Dissertation München 1905, pag. 64.

Alsdann wurde das Naphtazin verschiedener Herkunft:

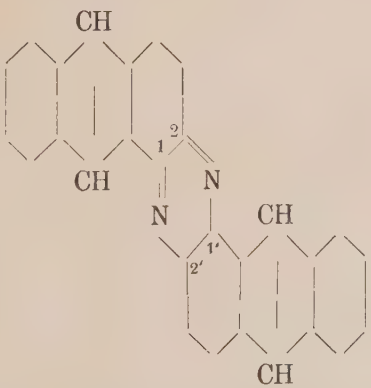
I. aus β-Naphtylamin und Chlorschwefel
II. „ „ „ „ Sulfurylchlorid
III. durch Sublimation von β-Naphtylamin mit Calciumoxyd, Baryum- und Magnesiumsuperoxyd
IV. aus β-Naphtylamin und Kaliumhydroxyd [1])

in schwefelsaurer Lösung spektroskopisch untersucht und die Identität der Produkte festgestellt.

Die neue Methode der Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Amine in Pyridinlösung verspricht in theoretischer wie in technischer Hinsicht noch manchen erfreulichen Erfolg.

Es mögen einige Versuche, die zwar schon vorbereitet sind, aber noch ihrer völligen Erledigung harren, hier wenigstens angedeutet werden!

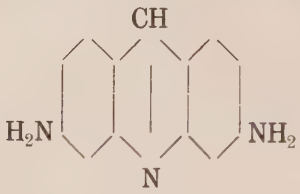
Es besteht die Absicht, durch das β-Amidoanthracen (Anthramin) zum Anthrazin des Indanthrens, der Muttersubstanz des Farbstoffes, nämlich zum 1, 2, 2-' 1'-Anthrazin zu gelangen.



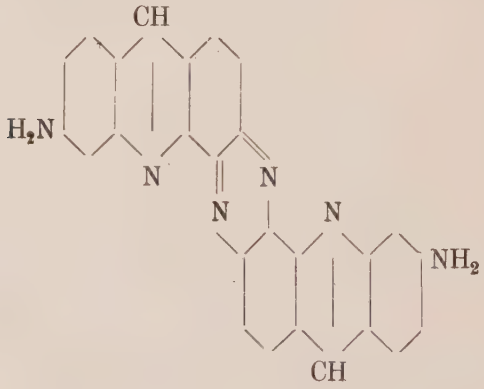
wie es Scholl [2]) durch Destillation des Indanthrens mit Zinkstaub erhalten hat.

[1]) D. R. P. 165226; Friedländer VIII, 518.
[2]) Scholl, Ber. **36**, 3418.

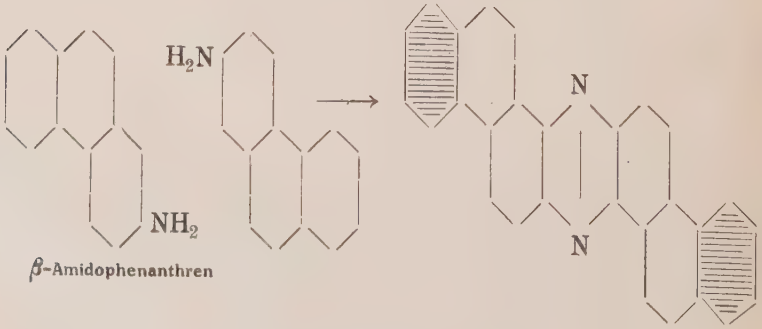
Ferner soll mit Sulfurylchlorid aus dem Diaminoacridin [1])



ein indanthrenartiger Acridinkörper von folgender Konstitution dargestellt werden.



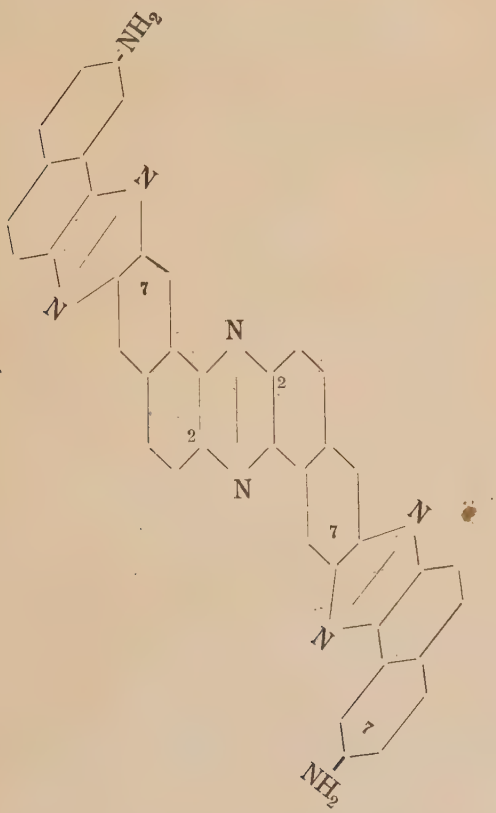
Das β-Amidophenanthren müsste ein asymmetrisches α-β-Naphtazin mit anellierten Benzolkernen liefern:



β-Amidophenanthren

[1]) D. R. P. 230412.

Endlich würde das 2,7-Naphtylendiamin[1]) einen interessanten Körper, das Eurhodin eines asymmetrischen Doppelnaphtazins, liefern:



Aus äusseren Gründen musste die gute Resultate versprechende Arbeit abgebrochen werden, doch wird die Untersuchung noch weiter fortgesetzt.

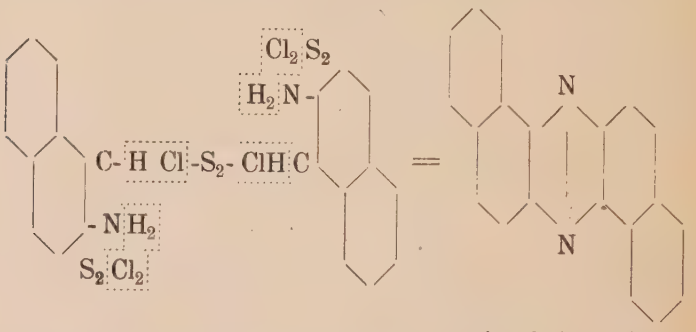
Nachtrag: Durch die Patente 3513 (engl.) und 440129 (franz.) ist in neuester Zeit das auf S. 63 erwähnte Anthramin leicht zugänglich geworden.

---

[1]) D. R. P. 45783; Friedländer II, 277.

Experimenteller Teil.

Kondensation von β-Naphtylamin mit Chlorschwefel zu asymmetrischem α-β-Naphtazin.



28,6 g trockenes β-Naphtylamin wurden in 85 ccm über festem Kali entwässertem Pyridin gelöst. In diese von aussen mit Wasser gekühlte Lösung wurde eine Mischung von 20,4 g Chlorschwefel und 40 ccm Pyridin tropfenweise zugegeben. Es machte sich nur eine schwache Erwärmung bemerkbar. Die Reaktionsmasse färbte sich rasch dunkel und wurde gegen Ende der Reaktion breiartig. Man liess das Gemisch erkalten, versetzte es mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure und goss hernach in die ungefähr fünf- bis sechsfache Menge kalten Wassers. Dabei fiel ein grobkörniger, rötlich braun gefärbter Körper aus, der auf einer Nutsche gesammelt wurde. Zur Entfernung unveränderten β-Naphtylamins[1]) wurde dieses Rohprodukt mit Wasser ausgekocht, abgesaugt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen.

[1]) Bei einem Versuch mit der doppelten Menge angewandtem β-Naphtylamin konnten nach beendeter Reaktion nur 0,2 g unverändertes Amin zurückgewonnen werden.

Die Ausbeute des auf Ton getrockneten Körpers wurde zu 29 g bestimmt.

Zur Analyse wurde der Körper aus Nitrobenzol und drei Mal aus Benzoesäureester umkrystallisiert und zwei Stunden auf Ton im Trockenschrank bei 215° getrocknet.

Analyse:

0,1067 g Substanz gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0460 g H_2O
0,1088 g Substanz gaben 0,3414 g CO_2 und 0,0423 g H_2O
0,1192 g Substanz gaben bei 21° und 747 mm 10,5 ccm N

$C_{20}H_{12}N_2$	Berechnet	Gefunden	
C	85,71%	85,43%	85,58%
H	4,28%	4,69%	4,32%
N	10,00%	10,05%	

Das asymmetrische α-β-Naphtazin kristallisiert in gelben etwas grünstichigen Kristallen, die bei 278° schmelzen und leicht sublimieren. Diese Verbindung ist so gut wie unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton und löst sich nur sehr schwer in Toluol. Aus dieser Lösung kristallisiert sie beim Erkalten aus, der Rest fällt auf Zusatz absoluten Äthers. Der Körper ist besonders charakterisiert durch seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig, Benzol und Toluol. Er löst sich nämlich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, in Eisessig dunkelrot mit grüner Fluroreszenz, in Benzol und Toluol ebenfalls mit grüner Fluoreszenz.

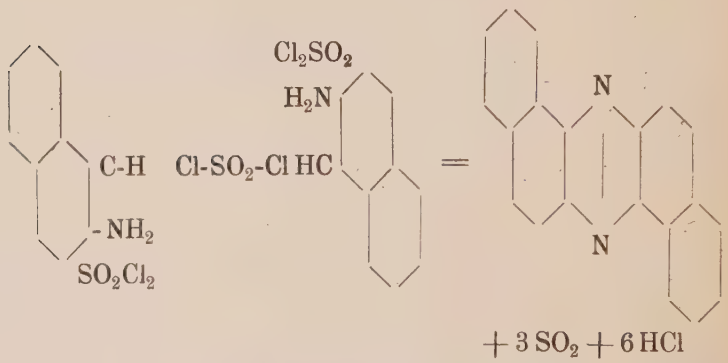
Die Reinigung des Rohproduktes war besonders erschwert durch seinen Gehalt an Schwefel, dessen letzte Reste nur sehr schwierig zu entfernen waren. Als geeignete Reinigungsmethode erwies sich folgende:

Das Rohnaphtazin wird in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff behandelt, abfiltriert und mit Äther gewaschen. Durch halbtägiges, mehrmals wiederholtes Stehenlassen über farblosem Schwefelammonium lässt sich der Schwefel völlig herauslösen.

Rascher als durch mehrmaliges Lösen und Wiederausfällen gelangt man durch Sublimation über eine Schicht

ausgeglühtem Seesand oder Calciumoxyd zu reinem Produkt Für die Sublimation bewährte sich die auf Seite 77 beschriebene Vorrichtung.

Kondensation von β-Naphtylamin (2. Mol.) mit Sulfurylchlorid (3 Mol.) zu asymmetrischem α-β-Naphtazin.



70,6 g getrocknetes β-Naphtylamin wurden in 395 ccm Pyridin gelöst. In die durch Eis-Kochsalzgemisch gut gekühlte Lösung liess man aus einem Tropftrichter, ebenfalls gut gekühlt, im Laufe einer Stunde 100 g Sulfurylchlorid tropfenweise zufliessen. Die Anfangstemperatur betrug — 18° und wurde so reguliert, dass sie auch gegen Ende der Reaktion nicht über 10° stieg. Die braungefärbte Lösung wurde nach dem Eintragen des Sulfurylchlorids zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, blieb sodann eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Zusatz überschüssiger konzentrierter Salzsäure goss man in Wasser; der abgesaugte Körper wurde mit warmem und kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 68 g.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei dieser Kondensation einheitliches Produkt, oder aber isomere Naphtazine entstehen, wurde das Rohnaphtazin dreimal mit sehr viel Toluol ausgekocht und nach folgendem Plan die Untersuchung durchgeführt:

Das Rohnaphtazin wird drei Mal mit Toluol ausgekocht.

Rückstand		I. Toluolauszug		II. und III.-Toluolauszug	
wird mit Äther gewaschen, in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser ausgefällt, abgesaugt.		Beim Erkalten fällt ein Teil von selbst, abfiltriert		mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, vom Toluol abgehoben, in Wasser gegossen, filtriert	
		Rückstand	Lösung		
Rückstand	**Lösung**	mit Äther ausgewaschen, aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Smp. 281°	mit Petroläther gefällt, aus Benzol mit Tierkohle umkristallisiert. Smp. 280°	**Rückstand**	**Lösung**
mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Anilin gelöst. Vom Unlöslichen abfiltriert, das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Smp. 279°	Im Überschuss mit Natronlauge versetzt, filtriert, gewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, auf Ton getrocknet.			mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet. In Nitrobenzol gelöst, mit Petroläther gefällt. Auf Ton im Exsiccator getrocknet. Smp. 280°	Im Überschuss mit Natronlauge versetzt, filtriert, ausgewaschen, auf Ton getrocknet.

→ vereinigt ←

in verd. Salzsäure gelöst, mit Natronlauge ausgefällt. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotstichigem Blau. Die erhaltenen 2,2 g (vermutlich Hydroazin) wurden mit 0,7 g $K_2Cr_2O_7$ (in möglichst wenig konz. H_2SO_4 gelöst) oxydiert, in Wasser gegossen, filtriert. Aus Benzol umkrystalliisert. Smp. 278°

Die zwischen 279 und 281° schwankenden Schmelzpunkte haben nichts Auffälliges an sich, da auch in der Literatur die diesbezüglichen Angaben innerhalb mehrerer Grade sich bewegen.[1])

Nach einer ganzen Reihe von Kondensationsversuchen gelang es, das Verfahren noch etwas zu modifizieren, und dadurch zu einem etwas heller gefärbten, reineren Rohprodukt zu kommen:

100 g bei 60° im Trockenschrank getrocknetes, in der Reibschale fein zerriebenes β-Naphtylamin werden in 450 ccm gut entwässertem Pyridin gelöst und in diese Lösung 50 g Calciumoxyd gegeben. Der Zusatz des letzteren erwies sich seiner salzsäurebindenden Eigenschaft zufolge als sehr günstig. In die mit Eis-Kochsalz gut gekühlte Mischung liess man aus einem Tropftrichter unter ständigem Turbinieren 188,8 g gut gekühltes Sulfurylchlorid langsam zufliessen. Die Temperatur durfte nicht über 0° steigen. Nach beendetem Einfliessen des Sulfurylchlorids (nach ca. 2 Stunden) überliess man das Gemisch zehn Minuten bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, säuerte vorsichtig — unter Vermeidung zu starker Temperatursteigerung — mit gut gekühlter konzentrierter Salzsäure an und goss in kaltes Wasser. Die Ausbeute betrug 97,9% der theoretisch möglichen Menge. Aus dem Rohprodukt wurde durch Sublimation durch eine Kalkschicht das reine Naphtazin vom Smp. 281° gewonnen.

Nebenstehend ist der zur Kondensation benützte Apparat skizziert.

---

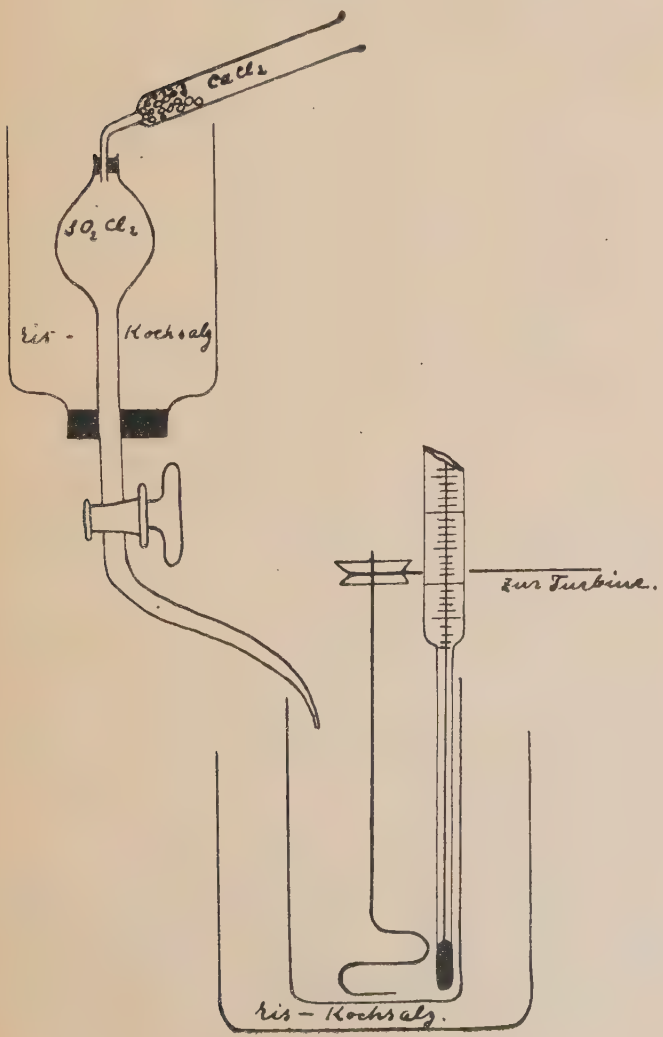
[1]) Der Schmelzpunkt des asymmetrischen α-β-Naphtazins liegt sehr hoch, bei ca. 280°. Die üblichen Flüssigkeitsbäder zur Schmelzpunktbestimmung sind dabei häufig lästig. Es wurde daher ein etwas modifizierter Schmelzpunktapparat benützt, eine Art Bloc Macquenne, der treffliche Dienste leistete. Neben der etwas weiteren Bohrung des Kupferblockes für das Thermometer, befindet sich eine engere für die Schmelzpunktskapillare. (Thiele, Zeitschr. f. angew. Chemie, 15, 780, Th. Weyl, Meth. d. org. Chemie, I, 205).

Analyse.

0,1261 g Substanz lieferten 0,3972 g CO_2 und 0,0488 g H_2O

0,1136 g Substanz lieferten bei 18° und 747 mm 10,2 ccm N

$C_{20}H_{12}N_2$	Berechnet	Gefunden
C	85,71%	85,89%
H	4,28%	4,30%
N	10,00%	10,19%



α-Naphtylamin (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (4 Mol.)

28 g α-Naphtylamin[1]) wurden in 160 ccm trockenem Pyridin gelöst und in die gut gekühlte Lösung 54 g Sulfurylchlorid im Verlauf von $^5/_4$ Stunden zugegeben. Die Temperatur liess ich gegen Ende der Reaktion auf + 15° steigen. Nach dem Ansäuern mit kalter konzentrierter Salzsäure wurde auf Eis gegossen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der ausgefällte Körper hatte die Farbe des roten Phosphors und wurde auf Ton im Exsiccator getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes gestaltete sich sehr langwierig, da man die alkoholische Lösung mit Wasser zur Fällung des Körpers versetzen musste. Bis zum völligen Absitzen vergingen immer zwei Tage. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation schmolz der Körper bei 169°.

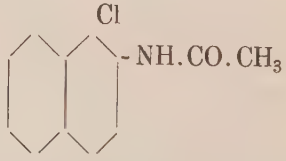
Analyse.

0,1457 g Substanz gaben bei 20° und 735 mm 9,8 ccm N
0,1683 g Substanz gaben 0,0784 g AgCl
0,1385 g Substanz gaben 0,0642 g AgCl

	Gefunden	
N	7,09%	
Cl	11,52%	11,47%

Die gefundenen Werte lassen noch keinen sicheren Schluss auf den Charakter der gebildeten Verbindung zu.

Darstellung von α-Chlor β-Acetnaphtalid aus β-Acetnaphtalid (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (4 Mol.)



[1]) Das hier verwendete, reine, nach dem D. R. P. 205076 hergestellte α-Naphtylamin wurde mir in der liebenswürdigsten Weise von der sehr verehrlichen Direktion der chemischen Fabriken vorm. Weilerter Meer in Uerdingen zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

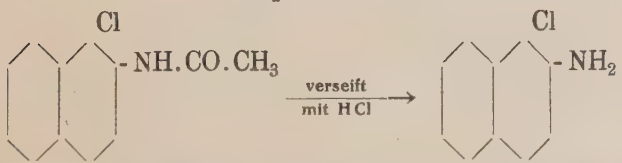
30 g getrocknetes β-Acetnaphtalid[1]) wurden in 240 ccm Pyridin gelöst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 43,8 g Sulfurylchlorid tropfenweise zugegeben. Zur Vollendung der Reaktion erhitzte ich das Gemisch noch eine halbe Stunde über freier Flamme. Das Gemisch blieb zur Abkühlung einige Zeit stehen, wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und lieferte beim Eingiessen in kaltes Wasser einen schmutzig weissen Körper. Dieser wurde in überschüssiger, verdünnter Natronlauge suspendiert, wobei er sich rein gelb färbt. Bei längerem Stehen an der Luft verschwindet die Gelbfärbung, an ihre Stelle tritt ein Umschlag in schwaches rosa. Nach dem Absaugen krystallisierte man den Körper aus heissem Wasser um und trocknete ihn über Schwefelsäure im Exsiccator. Zur Analyse wurde er zwei Mal aus Benzol umkristallisiert. Smp. 147,5°. Nach fünfstündigem Trocknen im Trockenschrank bei 60° wurde er zur Analyse verwendet.

Analyse.

0,1595 g Substanz gaben 0,3840 g CO_2 und 0,0617 g H_2O
0,1929 g Substanz gaben bei 20° und 744 mm 10,5 ccm N
0,1911 g Substanz gaben bei 19° und 745 mm 10,4 ccm N
0,1132 g Substanz gaben 0,0731 g AgCl.

$C_{12}H_{10}NOCl$	Berechnet	Gefunden
C	65,60%	65,60%
H	4,55%	4,32%
N	6,37%	6,06% 6,09%
Cl	16,16%	15,98%

α-Chlor-β-Naphtylamin[2]) aus α-Chlor-β-Acetnaphtalid.



[1]) Das β-Acetnaphtalid ist nach der Vorschrift von Liebermann, Ann. 211, 42 mit theoretischer Ausbeute rasch zu erhalten.

[2]) Cleve, Ber. 20, 1989.

Versetzt man die alkoholische Lösung des α-Chlor-β-Acetnaphtalids mit konzentrierter Salzsäure, so geht beim Erhitzen der Kristallbrei völlig in Lösung und beim Erkalten schiesst das salzsaure Salz des α-Chlor-β-Naphtylamins in glänzenden Krystallen an. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich das α-Chlor-β-Naphtylamin während des Erhitzens in öligen Tropfen ab, die beim Erkalten fest werden. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in feinen, farblosen Nadeln vom Smp. 59°.

Suspendiert man das α-Chlor-β-Naphtylamin in Schwefelsäure und leitet Stickstofftrioxyd ein, so erhält man das α-Chlornaphtalin[1]) als gelbliches Öl.

Nitrierung des Naphtazins.[2])

20 g des asymmetrischen α-β-Naphtazins wurden in 200 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf eine Temperatur von 0 bis 4° abgekühlt. Dazu lässt man 36,5 g Nitriersäure[3]) fliessen und die Temperatur nicht über 4° steigen. Mit fortschreitender Nitrierung färbte sich die ursprünglich tiefblaue Lösung karmoisinrot. Unter fleissigem Umschütteln blieb die Lösung noch eine halbe Stunde in der Kältemischung, schliesslich noch zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Auf Eiswasser gegossen, schied sich ein hellgelber Körper aus, der sich in heissem Nitrobenzol löst und auf Zusatz von absolutem Äther wieder ausfällt.

Als bestes Lösungsmittel erschien absoluter Methylalkohol, aus dem der Nitrokörper beim Erkalten von selbst, besser noch auf Zusatz von Wasser ausfällt. Ebenso leicht lässt er sich aus seiner Lösung in Eisessig und Alkohol durch Wasser fällen.

Der Schmelzpunkt des nitrierten Naphtazins wurde bei 330—332° gefunden. (Theoretischer Teil, p. 59).

[1]) loc cit. p. 1990.

[2]) D. R. P. 166363; Friedländer VIII, 518.

[3]) Das Nitrierungsgemisch wurde aus 75 g konz. Schwefelsäure und 25 g konz. Salpetersäure bereitet.

Der Nitrierungsprozess verlief bei allen Versuchen nahezu quantitativ.

Analyse:

0,1201 g Substanz gaben bei 20° und 752 mm 15,7 ccm N

$C_{20}H_{10}N_4O_4$	Berechnet	Gefunden
N	15,1 %	14,85 %

Reduktion[1]) des Nitronaphtazins zum Naphteurhodin (Diaminodinaphtazin).

2 g Nitronaphtazin, mit einer Lösung von 10,8 g Schwefelnatrium in 32 g Wasser versetzt, erwärmte man fünf Stunden auf einem schwach siedenden Wasserbad. Der während dieser Zeit sich ausscheidende dunkelrote Körper wurde auf einer Nutsche gesammelt, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge wieder gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurde auf Ton im Exsiccator getrocknet.

Analyse:

0,0987 g Substanz gaben bei 21° und 750 mm 15,6 ccm N

$C_{20}H_{14}N_4$	Berechnet	Gefunden
N	18,0 %	17,8 %

Kondensation von β-Naphtylamin mit 5%igem Magnesiumsuperoxyd.

$$2\,C_{10}H_7.NH_2 + 3\,MgO_2 = C_{20}H_{12}N_2 + 3\,MgO + 3\,H_2O$$

Bei diesem Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α-β-Naphtazins erhält man ein sehr reines Produkt in hellgelben Blättchen. Von dem beigemengten unveränderten Ausgangsmaterial erhält man das Naphtazin leicht frei, wenn man den Inhalt der Vorlage mehrmals mit Methylalkohol ausschüttelt. Diese Darstellungsweise leidet unter dem Misstand, dass sich nach Beginn der Sauerstoffentwicklung das vorgelagerte, äusserst leichte Magnesiumsuperoxyd bis in die Vorlage schiebt.

[1]) D. R. P. 166363; Friedländer VIII.

Bei der Kondensation wurde die berechnete Menge (3 Mol.) 5 %iges Magnesiumsuperoxyd auf 2 Mol. β-Naphtylamin angewandt.

Kondensation von β-Naphtylamin mit Baryumsuperoxyd.

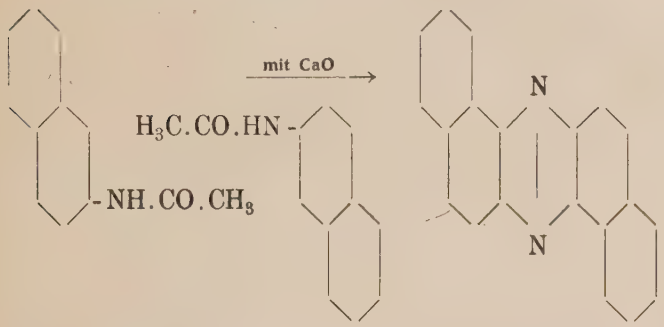
Verwendet man statt Magnesiumsuperoxyd das kräftiger wirkende Baryumsuperoxyd, so gelangt man auch nicht in erwünschter Ausbeute zum asymmetrischen α-β-Naphtazin; denn zufolge der gesteigerten Reaktionsfähigkeit dieses Oxydationsmittels trat die Reaktion unter Feuererscheinung ein und lieferte nur geringe Mengen des erwarteten asymmetrischen α-β-Naphtazins, wobei ein Teil des β-Naphtylamins völlig verkohlte.

Besser gestaltet sich die Verwendung eines Gemisches von Magnesiumsuperoxyd ($^2/_3$) und Baryumsuperoxyd ($^1/_3$), das reines Naphtazin in befriedigender Ausbeute und vom richtigen Schmelzpunkt lieferte.

α-Naphtylamin und Baryumsuperoxyd, gemengt mit Calciumoxyd.

14,3 g α-Naphtylamin und 25,3 g Baryumsuperoxyd mit Calciumoxyd vermengt, wurden in einer Eisenröhre im Verbrennungsofen erhitzt. Es sublimierte ein gelbes Produkt, das sich durch seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure und sein spektroskopisches Verhalten als das gleiche Naphtazin erwies, wie es aus dem β-Naphtylamin gewonnen wurde.

Kondensation von β-Acetnaphtalid durch Sublimation über Calciumoxyd.



Ein inniges Gemenge von 20 g β-Acetnaphtalid und 50 g vor seiner Verwendung in einer Verbrennungsröhre erhitztem Calciumoxyd wurden in einer Eisenröhre über eine vorgelegte Schicht von Calciumoxyd destilliert. Unter Abspaltung der Acetylgruppe sublimiert ein gelbes Produkt, das in Chloroform gelöst und mit absolutem Äther gefällt wurde. Durch seinen Schmelzpunkt wurde es als asymmetrisches α-β-Naphtazin identifiziert; ebenfalls durch seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, die tiefblau gefärbt war.

Zur Sublimation eignet sich am besten eine weite, ca. 1 m lange Eisenröhre, die am einen Ende durch eine aufschraubbare Kappe verschlossen werden kann und am anderen Ende ein ebenfalls abnehmbares Kupferrohr trägt, das mit der Vorlage verbunden ist.

Als praktischste Vorlage zur Aufnahme des übersublimierenden Naphtazins fand ich zwei miteinander durch ein weites Glasrohr verbundene Kugelvorlagen. Eine gut schliessende Dichtung wird am besten dadurch erreicht, dass man die Glasröhre mit feuchtem Asbestpapier umwickelt, nach dem Trocknen in den Tubus schiebt und von aussen mit Watte und Kollodium vollends abdichtet.

Für kleinere Versuche verwandte man statt der Eisenröhre ein schwer schmelzbares Reagenzglas.

Verhalten des asymmetrischen α-β-Naphtazins gegen konzentrierte Salzsäure.

Übergiesst man das asymmetrische α-β-Naphtazin mit absolutem Alkohol und erwärmt mit konzentrierter Salzsäure, so geht es allmählig in Lösung. Dabei findet ein Farbenumschlag von gelb in rot statt.

Aus der heissen alkoholischen Lösung fällt beim Erkalten ein roter Körper, der sich jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder gelb färbt. Auf Zusatz von Wasser oder Ammoniak kommt sofort der gelbe Körper zum Vorschein.

Das rote Produkt, das als das Hydrochlorid des asymmetrischen α-β-Naphtazins aufzufassen ist, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung mit blauer Farbe.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholische Suspension lässt sich ebenfalls das Hydrochlorid gewinnen.

Benzidin (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (2 Mol.).

66 g Benzidin wurden in 200 ccm trockenem Pyridin gelöst, gut gekühlt und durch Eis-Kochsalz gekühltes Sulfurylchlorid innerhalb $^5/_4$ Stunden zufliessen gelassen. Ganz gegen Ende der Reaktion liess ich die Temperatur auf $+ 15^0$ steigen, fügte im Überschuss eiskalte, konzentrierte Salzsäure zu und goss auf Eis. Dabei fiel in reichlicher Menge ein braungelber Körper aus, der abgesaugt und auf Ton im Exsiccator getrocknet wurde. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln fand ich ihn ziemlich löslich, etwas schwerer in absolutem Alkohol. Zur Reinigung verfährt man am besten in folgender Weise: Man löst das Rohprodukt in absolutem Alkohol und giesst diese Lösung in heisses Wasser. Nach dem Erkalten fällt ein orangegelber Körper aus, der sich beim Absaugen etwas dunkler färbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schön roter Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 126^0.

Analyse:

0,0382 g Substanz gaben bei 20° u. 748 mm 3,0 ccm N
0,0833 g „ „ 0,0952 g AgCl
0,1493 g „ „ 0,1711 g AgCl.

Gefunden:

N 9,00%
Cl 28,27%; 28,35%.

Eine eingehendere Untersuchung muss erst dartun, ob ein chloriertes Azin oder ein chloriertes Benzidin vorliegt.

Sublimation von Benzidin mit Baryumsuperoxyd und Calciumoxyd.

Im Eisenrohr wurden 18,4 g Benzidin mit 25,3 g Baryumsuperoxyd, das mit gebranntem Kalk vermengt war, sublimiert. Das rotgelbe Sublimat löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlicher Farbe und fiel auf Zusatz von Wasser als gelber Körper wieder aus.

Versetzt man in geringem Überschuss das Rohprodukt mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden, kocht nach völliger Lösung unter Zusatz von Tierkohle nochmals auf, filtriert und versetzt mit verdünnter Salzsäure, so erhält man nach dem Ammoniakalischmachen einen grauen Körper, der aus heissem Wasser umkristallisiert, bei 122° schmilzt und rein weiss ist.

Spektroskopische Untersuchungen.

I. Phenazin.

Lösung rötlich gelb.

Linkes Absorpt. Max. (schwacher Streifen) $\lambda = 553{,}2$
Mittleres „ „ (mittl. starker Streifen) $\lambda = 507{,}7$
Violett stark ausgelöscht; ein Einzelstreifen wurde nicht beobachtet[1]).

---

[1]) Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskop. Weg [1908] II. Teil p. 187 gibt 3 verwaschene Streifen an.

II. as. α-β-Naphtazin aus β-Naphtylamin und SO_2Cl_2.
3 Streifen.
linker Streifen $\lambda = 634{,}6$
mittl. Streifen $\lambda = 578{,}7$
rechter Streifen $\lambda = 623{,}2$

III. as. α-β-Naphtazin aus α-Naphtylamin, BaO_2 und CaO.
3 Streifen, Form wie bei II.
linker Streifen $\lambda = 634{,}9$
mittlerer Streifen $\lambda = 579{,}2$
rechter Streifen $\lambda = 622{,}9$

Die Produkte nach II und III sind also identisch.

IV. Produkt aus Benzidin und Sulfurylchlorid.
Rote Lösung.
Sehr breiter Streifen im blaugrünen Teil des Spektrums $\lambda = 513{,}3$.

Die Messungen wurden in schwefelsaurer Lösung vorgenommen.

Auf Grund der spektroskopischen Untersuchung erwies sich:

V. das Naphtazin aus β-Naphtylamin und Chlorschwefel,
VI. „ „ „ „ „ und CaO, MgO_2, BaO_2,
VII. „ „ „ „ „ „ Kaliumhydroxyd[1]).
identisch mit den Produkten II und III.

---

[1]) D. R. P. 165226 Friedländer VIII, 518.

Lebenslauf.

Ich, Franz Andre, katholischer Konfession, wurde geboren am 13. Dezember 1885 zu Würzburg als Sohn des Ingenieurs Karl Andre und seiner Ehefrau Eva, geb. Häusler. Ich besuchte vier Klassen der Volksschule, dann 3 Klassen des neuen humanistischen Gymnasiums zu Würzburg und erwarb mir nach sechsjährigem Besuch des Realgymnasiums in Würzburg das Reifezeugnis dieser Anstalt. Im Herbst des gleichen Jahres (1906) wandte ich mich an der Universität Würzburg dem Studium der Chemie zu, dem ich nun im elften Semester obliege. Während dieser Zeit hörte ich Vorlesungen, bzw. besuchte Praktika der Professoren und Dozenten: Beckenkamp, Buchner, Cantor, Emmert, v. Halban, Hilb, Kraus, Manchot, Medicus, Pauly, Reitzenstein, Tafel, Wien.

Nach Ablegung des Verbandsexamens begann ich eine selbständige Arbeit, zu deren Ergänzung ich im Wintersemester 1910/11 nach dem Wegzug von Herrn Professor Tafel eine zweite Arbeit bei Herrn Professor Reitzenstein aufzunehmen genötigt war.

Vom Sommer 1908 bis Sommersemester 1909 war ich Koassistent; vom Sommersemester 1910 bis Wintersemester 1910/11 war ich Assistent für den quantitativen Saal, im Sommersemester 1911 Assistent für den qualitativen Saal des chemischen Instituts.

Allen meinen hochverehrten Lehrern gestatte ich mir meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.